

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 406. Band

Kuratorium:

W. Gerlach	F. Paschen	M. Planck
R. Pohl	A. Sommerfeld	M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin

Mit 43 Abbildungen im Text



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1932 erscheinen die Bände 12, 13, 14 u. 15 mit je 8 Hefen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.— zuzüglich RM. 1.20 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und RM. 2.— für das Ausland. In Ausnahmefällen Ergänzungshefte gegen besondere Berechnung. Redaktionsschluß am 12. Juli 1932.

Inhalt

	Seite
P. Clausing-Eindhoven (Holland), Eine Bemerkung zu der Molekularströmung	129
P. Clausing-Eindhoven (Holland), Eine Bemerkung zu einem Gaedeschen Strömungsversuch	134
Hermann Reddemann-Marburg/L., Wärmeleitvermögen, Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl und Thermokraft von Quecksilbereinkristallen. (Mit 12 Figuren)	139
E. Goens-Berlin-Charlottenburg und E. Grüneisen-Marburg/L., Elektrizitäts- und Wärmeleitung in Zink- und Cadmiumkristallen. (Mit 1 Figur)	164
W. Heuse und J. Otto-Berlin-Charlottenburg, Die Übereinstimmung der gesetzlichen mit der thermodynamischen Temperaturskala unterhalb 0°	181
W. Heuse und J. Otto-Berlin-Charlottenburg, Gasthermometrische Bestimmung einiger Fixpunkte unterhalb 0° mit Tensions- und Widerstandsthermometern. II. (Mit 1 Figur)	185
A. Völkl-Erlangen, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. V. Über ein Verfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern. (Mit 11 Figuren)	193
P. Guillery-Erlangen, Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. VI. Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern. (Mit 4 Figuren)	216
Gerhard Ellenberger-München, Intensitätsmessungen an Ramanlinien. (Mit 14 Figuren)	221

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn **Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grüneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33**, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrucke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung der Korrekturen an den Verlag auf dem besonderen Bestellzettel, welcher den Korrekturen beiliegt, vermerkt werden.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

A

5. F

E

(Natu

in Ei
zackb
kann
erfass
durch

(1)

Hier
der S
den Q
konze
und q
Sekun
Integr
ergiebt

(2)

oder

(3)

in Anz

D

Anwen
delt es
siblen
kannte
Punkte
Koordin
Poise
teilung
aber z
Das P
und ni

Annal

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 14, HEFT 2, JULI 1932

Eine Bemerkung zu der Molekularströmung

Von P. Clausing

(Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven-Holland)

Die Knudsensche Molekularströmung der Gase läßt sich in Einzelheiten nur verstehen, wenn man die wirkliche Zickzackbewegung der Moleküle berücksichtigt. Nichtsdestoweniger kann man das ganze Strömungsphänomen auch makroskopisch erfassen, indem man eine *Strömungsgeschwindigkeit* v definiert durch die Gleichung

$$(1) \quad v dS \cdot n = q dS.$$

Hier ist dS ein Flächenelement des senkrechten Querschnittes der Strömungsröhre, deren Länge als groß im Vergleich mit den Querabmessungen vorausgesetzt wird. n stellt die Raumkonzentration der Moleküle dar in Anzahl pro Kubikzentimeter und $q dS$ ist die Differenz der Anzahlen Moleküle, die dS pro Sekunde in den beiden verschiedenen Richtungen passieren. Integriert man (1), so findet man die *gesamte Strömungsergiebigkeit*

$$(2) \quad K = \iint_s q dS$$

oder

$$(3) \quad K = \iint_s v \cdot n dS$$

in Anzahl pro Sekunde.

Die Gleichungen (1) bis (3) haben natürlich ein viel größeres Anwendungsgebiet als das Gebiet der Molekularströmung. Handelt es sich um die Poiseuillesche Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit durch eine runde Röhre, so hat v die bekannte paraboloidische Verteilungsform für die verschiedenen Punkte des Querschnittes. v ist aber unabhängig von der Koordinate x in der Längsrichtung der Röhre. Liegt die Poiseuillesche Strömung eines Gases vor, so behält die Verteilung von v über dem Querschnitt diese paraboloidische Form, aber zugleich mit n ist auch v jetzt eine Funktion von x . Das Produkt $q = v \cdot n$ ist nur abhängig von der Lage von dS und nicht von x , wenn wir stationäre Strömungen voraussetzen.

Betrachten wir jetzt die stationäre Molekularströmung eines Gases, so sind auch hier v und n Funktionen von x , während q wieder nur von dS abhängig ist. Ist die Röhre lang, so kann man mit sehr großer Annäherung n für den ganzen Querschnitt als konstant betrachten und die Verteilung von v über dem Querschnitt hat also dieselbe Gestalt wie die Verteilung von q .

Während die Theorie bei der Poiseuilleschen Strömung unmittelbar das v und die Formel (3) die Strömungsergiebigkeit K liefert, berechnet man bei der Molekularströmung das q , und man verwendet (2), um K zu erhalten. Es schien mir aber erwünscht, in dieser Notiz auch das v zu betrachten, weil sich in der Literatur über die Molekularströmung schon mehrere Bemerkungen über diese Geschwindigkeit vorfinden.

v. Smoluchowski¹⁾ hat eine allgemeine Formel aufgestellt für die Strömungsintensität q an der Stelle dS für Röhren mit beliebigem Querschnitt [vgl. seine Formel (5)]. Für runde Röhren führte diese Formel schon zu elliptischen Integralen; nur für ein in der Achse der Röhre oder an der Wand gelegenes dS ließ sich das q durch eine einfachere Rechnung erhalten:

$$(4) \quad q_A = -\pi r \frac{dv}{dx},$$

$$(5) \quad q_W = -2r \frac{dv}{dx},$$

wo v die Einfallsdichte der Moleküle auf die Wand der Röhre (in Anzahl pro Sekunde pro Quadratcentimeter) bezeichnet. Man sieht also, daß die Strömungsintensität in der Mitte der Röhre im Verhältnis $\pi:2$ größer ist als an der Wand.

Es ist deutlich, daß das Resultat (4) und (5) sich nicht durch eine einfache Überlegung gewinnen läßt. Die Kompliziertheit der molekularen Bewegung ist auch in dem hier vorliegenden Falle, daß die Anzahl der Zusammenstöße der Moleküle untereinander vernachlässigbar klein ist im Vergleich mit der Anzahl der Zusammenstöße mit der Wand, so groß, daß es scheint, als ließe sich a priori nichts aussagen über die Verteilung von q über den Querschnitt. Hierbei ist zu bedenken, daß für eine lange Röhre q/v eine sehr kleine Zahl ist.

1) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. [4] 33. S. 1559. 1910. In dieser v. Smoluchowskischen Arbeit sollen folgende Druckfehler berichtigt werden. S. 1564: Zum zweiten Integral in (4) soll der Faktor dS/π hinzugefügt werden. S. 1565: In (5) steht q ; man lese $q dS$. S. 1565: In (6) soll man ein Integralzeichen nach dS unterdrücken.

Ich möchte aber in dieser Notiz zeigen, wie man sich sehr einfach davon überzeugen kann, daß q (oder v) über dem Querschnitt nicht konstant sein kann und daß die Strömungsintensität in der Achse der Röhre viel größer ist als an der Wand. Wiewohl diese Überlegung nicht streng ist, halte ich sie für so anschaulich, daß sie mir für das genaue Verständnis der Molekularströmung unentbehrlich vorkommt.

Bekanntlich kann man jede Strömung durch geeignete Wahl einer Diffusionskonstante D als eine Diffusion auffassen.¹⁾ Ich habe schon darauf hingewiesen²⁾, daß bei der Molekularströmung durch eine lange runde Röhre diese Diffusionskonstante gerade die in der kinetischen Theorie der Gase geläufige Gestalt

$$(6) \quad D = \frac{1}{3} \lambda u$$

annimmt, wo λ die mittlere freie Weglänge und u die mittlere molekulare Geschwindigkeit darstellt. Im vorliegenden Falle ist diese Weglänge durch die Zusammenstöße mit der Wand bedingt und sie hat den Wert $2r$ [vgl. die Formel (13)], d. h. sie ist dem Durchmesser der Röhre gleich. Tatsächlich gibt die geläufige Diffusionsformel

$$(7) \quad K = -D \cdot \pi r^2 \cdot \frac{dn}{dx}$$

mit $D = \frac{1}{3} ru$ den richtigen Wert

$$(8) \quad K = \frac{8r}{3L} \cdot \pi r^2 \cdot \frac{1}{4} n_1 u,$$

wenn das Gas durch eine Röhre der Länge L aus einem Gefäß mit $n = n_1$ in ein Gefäß mit $n \approx 0$ überströmt.

Während hier die Strömung durch den ganzen Querschnitt als eine einzige Diffusion beschrieben ist, kann man auch die Diffusionsbetrachtung anwenden auf die einzelnen Elemente des Querschnittes. Der Ansatz lautet

$$(9) \quad q dS = -D dS \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Die zwei Elemente dS , die wir jetzt vergleichen wollen, sind ein kreisförmiges Element in der Achse der Röhre und ein ringförmiges Element an der Wand der Röhre, d. h. wir betrachten die Diffusion durch eine „Achsenröhre“ mit dem

1) Vgl. z. B. P. Clausing, Ann. d. Phys. [5] 7. S. 489. 1930, wo dies eben für die Knudsen'sche Molekularströmung geschehen ist.

2) P. Clausing, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 961. 1932 (Fußnote auf S. 968).

Querschnitt $\pi \cdot (dr)^2$ und durch eine „Wandröhre“ mit dem Querschnitt $2\pi r \cdot dr$.

Setzen wir (6) als gültig voraus, so hat man nur das λ für die beiden Röhren zu bestimmen, weil das u natürlich immer denselben Wert hat. Hierzu benutzen wir den folgenden vom Verf.¹⁾ bewiesenen Satz.

Ist in einem linearen oder sphärischen Raume von m Dimensionen ein geschlossener „Körper“ gegeben mit dem „Volumen“ V_m und der „Oberfläche“ S_m , so schneidet der Körper von einer beliebigen Kurve, die ohne Formänderung in keiner Weise ganz in das Innere des Körpers einzuschließen ist, eine mittlere Länge ab, die bestimmt ist durch

$$(10) \quad \bar{\varrho}_m = A_m \cdot \frac{V_m}{S_m} = m \sqrt{\pi} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m+2}{2}\right)} \cdot \frac{V_m}{S_m}$$

$$\left(A_1 = 2, \quad A_2 = \pi, \quad A_3 = 4, \quad A_4 = \frac{3}{2} \pi, \quad A_5 = \frac{16}{3} \text{ usw.} \right)$$

Für $m = 2$ ist

$$(11) \quad \bar{\varrho}_2 = \pi \frac{V_2}{S_2} \cdot 2$$

und für $m = 3$

$$(12) \quad \bar{\varrho}_3 = 4 \frac{V_3}{S_3} \cdot 3$$

Fragt man jetzt für die Moleküle, die die Wand der Wandröhre treffen, nach der mittleren freien Weglänge in der Strömungsröhre, so leuchtet es ein, daß diese nichts anderes ist als das λ der Moleküle, die die Wand der Strömungsröhre selbst treffen, und daher ist nach (12)

$$(13) \quad \lambda_W = 4 \frac{L \cdot \pi r^3}{L \cdot 2 \pi r} = 2r.$$

Das λ in der Strömungsröhre für die Moleküle, die die Wand der Achsenröhre treffen, ist offenbar viel größer als λ_W , weil der kürzeste Weg, den ein solches Molekül zwischen zwei Zusammenstößen mit der Wand der Strömungsröhre zurücklegen

1) P. Clausius, Christ. Huygens 6. S. 126. 1927—1928; Proc. Amsterdam 30. S. 860. 1927.

2) Vgl. E. Czuber, Wahrscheinlichkeitsrechnung, 1. Band. S. 115. Leipzig 1914 und R. Deltheil, Probabilités géométriques S. 84. Paris 1926, wo (11) für den Fall von Geraden abgeleitet ist.

3) Vgl. R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 3. Band. S. 54. Braunschweig 1889—1891, wo (12) für den Fall von Geraden bewiesen ist.

kann, schon gleich dem Durchmesser ist. Weil alle Bahnen dieser durch die Achse gehenden Moleküle in durch die Achse gehenden, gleichwertigen Ebenen liegen, genügt es, für die Mittelwerthsbildung nur eine solche Ebene zu betrachten, und (11) liefert sofort

$$(14) \quad \lambda_A = \pi \frac{L \cdot 2r}{2L} = \pi r.$$

Nach (6), (14) und (13) ist also

$$(15) \quad D_A = \frac{\pi}{3} r u \quad \text{und} \quad D_W = \frac{2}{3} r u$$

und weiter nach (9) und der bekannten Formel $v = \frac{1}{4} n u$

$$(16) \quad q'_A = -\frac{1}{3} \cdot \pi r \frac{dv}{dx},$$

$$(17) \quad q'_W = -\frac{1}{3} \cdot 2r \frac{dv}{dx}.$$

Man sieht also, daß man durch diese einfache Überlegung wohl Strömungsintensitäten und daher nach (1) auch Strömungsgeschwindigkeiten berechnet, die sich durch den Faktor $\frac{1}{3}$ von den wahren Werten [vgl. q_A und q_W nach (4) und (5)] unterscheiden, aber das Verhältnis dieser Werte für Achse und Wand ist das richtige $\pi:2$.

Es ist nach dem vorhergehenden deutlich, daß die Herleitung der richtigen Formel (8) aus (7), (6) und $\lambda = 2r$ prinzipiell unrichtig sein muß, weil das λ nicht über dem Querschnitt konstant ist. Auch leuchtet ein, daß die Strömungsergiebigkeit K nicht nach (2) berechnet werden kann, wenn man q nach (9) substituiert. Das K ergäbe sich sicher zu groß, weil überall $D \geq D_W$ ist und $D = D_W$ schon das richtige K ergibt.

Zusammenfassung

Es wird durch eine einfache Diffusionsbetrachtung gezeigt, daß die Strömungsintensität der Molekularströmung von verdünnten Gasen durch eine lange runde Röhre in der Mitte der Röhre einen größeren Wert hat als an der Wand.

Eindhoven, 27. März 1932.

(Eingegangen 1. Mai 1932)

**Eine Bemerkung
zu einem Gaedeschen Strömungsversuch**

Von P. Clausing

(Naturkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven Holland)

§ 1. In seiner bekannten Arbeit über „die äußere Reibung der Gase“ hat Gaede¹⁾ unter anderem die Strömung des Wasserstoffs durch einen engen, spaltförmigen Strömungskanal beschrieben. Dieser Kanal bestand eigentlich aus zwei parallel geschalteten Spalten. Jeder Spalt hatte eine Länge von $a = 1,7$ cm, eine Breite $b = 4 \cdot 10^{-4}$ cm und eine Tiefe (d. h. eine Länge des als Strömungsröhre betrachteten Spaltes) $L = 0,12$ cm.

Die Versuche mit Wasserstoff wurden bei etwa 17°C (zwischen 16 und 18°C) und bei mittleren Drucken von 707 bis $0,019$ mm Hg-Säule vorgenommen, so daß sie etwa das ganze Gebiet von Poiseuillescher Reibungsströmung über einem „Zwischengebiet“ bis zur Knudsenschen Molekularströmung umfaßten.

Gaede hat in seiner Arbeit die experimentellen Resultate nicht verglichen mit den Werten, die man nach den Theorien der Reibungsströmung und der Molekularströmung erwarten sollte. Er betrachtete die Ausmessung des Abstandes der die Spalte bildenden Platten als zu ungenau für eine exakte Bestimmung der Reibungskonstanten. Da es ihm vielmehr darauf ankam, die Strömung bei möglichst geringem Plattenabstand zu untersuchen, als absolute Werte zu erhalten, verzichtete er zugunsten einer sehr gut definierten Bestimmung der relativen Werte auf eine Berechnung der Absolutwerte.

Neuerdings hat aber Klose²⁾ diese Berechnung der Absolutwerte durchgeführt und er hat hierbei das folgende gefunden.

1) W. Gaede, *Ann. d. Phys.* [4] **41**. S. 289. 1913.

2) W. Klose, *Ann. d. Phys.* [5] **11**. S. 73. 1931. Nebenbei sei bemerkt, daß Klose Vers. experimentelle Arbeit über die Molekularströmung (*Ann. d. Phys.* [5] **7**. S. 569. 1930) mißverstanden zu haben scheint.

Bei den hohen Drucken findet Gaede eine viel kleinere Strömungsergiebigkeit, als man nach der Poiseuilleschen Gleichung erwarten sollte. Bei den ganz niedrigen Drucken stimmt der Gaedesche Befund gerade überein mit der Knudsen'schen Formel für die Molekularströmung durch einen Spalt. Die Knudsen'sche Formel ist aber unrichtig und Klose vergleicht die Gaedeschen Ergebnisse daher auch mit der Strömungsergiebigkeit, die sich nach Anwendung einer Formel von v. Smoluchowski ergibt. Diese Formel gibt aber einen etwa viermal größeren Wert, als durch Gaede gefunden wurde. Klose schloß daher, daß man die Gaedeschen Messungen schlecht zum Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen heranziehen kann.

Wiewohl ich, was dieses anbelangt, derselben Ansicht bin wie Klose, möchte ich darauf hinweisen, daß die Heranziehung der v. Smoluchowskischen Formel unberechtigt ist, und daß die Anwendung der richtigen Formel für die Molekularströmung durch einen Spalt die Möglichkeit bietet, durch Annahme einer etwas anderen Spaltbreite die Gaedeschen Versuche mit den Theorien der Reibungsströmung und der Molekularströmung in Einklang zu bringen.

Die Veröffentlichung meiner Überlegungen scheint mir daher erwünscht, weil meine Aufmerksamkeit auch von anderer Seite auf die Übereinstimmung zwischen der Knudsen'schen Formel und den Gaedeschen Ergebnissen gelenkt wurde. Es wurde nämlich behauptet, daß diese Formel die Verhältnisse doch ziemlich gut wiedergibt.

§ 2. Es sei G die per Sekunde pro Einheit der Druckdifferenz durch die Röhre strömende und durch das Produkt von Druck und Volumen gemessene Gasmenge. Gaede gibt in seiner Tab. 1 die G -Werte für eine große Reihe von mittleren Drucken p . Uns brauchen hier nur die Werte von $A = \frac{dG}{dp}$ für sehr großes p und von $G_0 = G$ für sehr kleines p zu interessieren, weil eben diese Größen sich aus den Theorien der Reibungsströmung und der Molekularströmung berechnen lassen.

Bekanntlich ist A durch die Formel

$$(1) \quad A = \frac{1}{12} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{a b^3}{L}$$

gegeben, wo η den Koeffizienten der inneren Reibung des Gases darstellt und a , b und L Länge, Breite und Tiefe des Spaltes bezeichnen.

G_0 möchte ich mit der von mir¹⁾ eingeführten Durchlaufwahrscheinlichkeit W verbinden. Diese Größe W , die eigentlich das ganze Problem der Molekularströmung beherrscht, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein aus dem einen Behälter in die Röhre eintretendes Molekül in den anderen Behälter gelangt, ohne in dem ersten zurückgewesen zu sein. Eine einfache Überlegung an Hand meiner zitierten Arbeit zeigt, daß

$$(2) \quad G_0 = \frac{n}{4} \cdot W \cdot S,$$

wo n die mittlere molekulare Geschwindigkeit und S den Querschnitt der Röhre bezeichnet. Für Wasserstoff von 17°C ergibt sich nach (2)

$$(3) \quad G_0 = 43800 W \cdot S.$$

Für die Molekularströmung durch Spalte liegen nun folgende Formeln vor.

Nach einer im allgemeinen unrichtigen, Knudsenschen Formel für lange Röhren mit beliebigem Querschnitt gilt für den Spalt

$$(4) \quad W = \frac{8b}{3L},$$

unter Voraussetzung von

$$(5) \quad L \gg a \gg b.$$

Gl. (4) ist aber, wie gesagt, nicht richtig.

Eine Formel von v. Smoluchowski für eine lange Röhre mit rechteckigem Querschnitt gibt für $a \gg b$

$$(6) \quad W = \frac{b}{L} \left(\frac{1}{2} + \log \text{nat} \frac{2a}{b} \right).$$

Diese Formel (6) besitzt strenge Gültigkeit unter Voraussetzung von (5).

Für einen Spalt, dessen Abmessungen den Bedingungen

$$(7) \quad a \gg L \gg b$$

genügen, habe ich²⁾ die Formel

$$(8) \quad W = \frac{b}{L} \left(\frac{1}{2} + \log \text{nat} \frac{L}{b} \right)$$

abgeleitet.

1) P. Clausing, *Ann. d. Phys.* [5] 12. S. 961. 1932. In dieser Arbeit wird auch auf frühere Arbeiten verwiesen.

2) P. Clausing, *Leidener Dissertation* S. 149. Amsterdam 1928; *Ann. d. Phys.* [5] 12. S. 961. 1932; vgl. auch *Physica* 9. S. 65. 1929.

Die erwähnten Abmessungen der Gaedeschen Strömungsspalte genügen offenbar ziemlich gut den Bedingungen (7) und also gar nicht den Bedingungen (5). Weder (4) noch (6) hätte daher für die Berechnung von W (und G_0) benutzt werden sollen, was besonders deutlich ist für (6), weil es nach dieser Formel einen Unterschied macht, ob man die zwei Strömungsspalte zusammen betrachtet als einen Spalt oder nicht [W (und G_0) sind nämlich nicht proportional mit a].

Aus der Gaedeschen Tabelle findet man

$$(9) \quad A = 0,763 \cdot 10^{-3} \text{ (für } p \text{ von 707 bis 652 mm Hg-Säule),}$$

$$(10) \quad A = 0,752 \cdot 10^{-3} \text{ (für } p \text{ von 228 bis 114 mm Hg-Säule),}$$

$$(11) \quad G_0 = 0,540.$$

Nach Klose ist

$$(12) \quad A = \frac{1,68}{760} = 2,21 \cdot 10^{-3} \text{ [nach (1)],}$$

$$(13) \quad G_0 = 0,53 \text{ [nach Knudsen, d. h. nach (3) und (4)],}$$

$$(14) \quad G_0 = 2,1 \text{ [nach v. Smoluchowski, d. h. nach (3) und (6)].}$$

Für die Berechnung von (14) betrachtete Klose offenbar die beiden Spalte zusammen als einen Spalt, denn nach (3) und (6) findet man $G_0 = 2,03 \approx 2,1$ für $a = 3,4$ und $G_0 = 1,89$ für $a = 1,7$.

Verwendet man dagegen (8), so erhält man nach (3)

$$(15) \quad G_0 = 1,23.$$

Nimmt man jetzt nach den Werten (9) und (12) an, daß das effektive b in den Gaedeschen Versuchen aus irgendeiner Ursache nicht $4 \cdot 10^{-4}$, sondern nur

$$(16) \quad \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 10^{-4}}{2,21}} = 2,81 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

gewesen ist, so sind die Versuche bei den hohen Drucken im Einklang mit der Theorie der Reibungsströmung. Übrigens geben (3) und (8) mit dem Werte $b = 2,81 \cdot 10^{-4}$

$$(17) \quad G_0 = 0,64$$

und dieser Wert ist noch in so guter Übereinstimmung mit (11), daß man den Unterschied ohne Zweifel aus Unregelmäßigkeiten im Abstände der die Spalte bildenden Platten erklären könnte.

Ob diese Deutung der Gaedeschen Versuche richtig ist, möge dahingestellt bleiben. Vorläufig scheint sie mir die einzig mögliche, wiewohl man es für recht zweifelhaft halten kann, ob die Bedingungen für eine Poiseuillesche Reibungsströmung noch erfüllt sind bei relativ so großen mittleren freien Weglängen. Bei $p = 760$ mm Hg-Säule ist diese nämlich $0,2 \cdot 10^{-4}$ und bei $p = 200$ mm Hg-Säule schon etwa $0,8 \cdot 10^{-4}$ cm, d. h. ein Fünftel der Spaltbreite.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Gaedeschen Strömungsversuche mit Wasserstoff durch Spalte sowohl mit der Theorie der Reibungsströmung als mit der Theorie der Molekularströmung in Einklang zu bringen sind, wenn man eine etwas andere Spaltbreite voraussetzt. Bedingung für diese Übereinstimmung ist die Anwendung der vom Verf. gegebenen Formel für die Molekularströmung durch lange Spalte.

Eindhoven, 31. März 1932.

(Eingegangen 1. Mai 1932)

und

tunari
4. Pri
6. Die
und A
verlust
von λ
mische
stallen
Anisot
Lore

und t
quem
Hg-E

Wider
perat
der V
Lore
berec

krista
einan

silber
einfach
Figg.

**Wärmeleitvermögen,
Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl
und Thermokraft von Quecksilbereinkristallen**
Von Hermann Reddemann

(Mit 12 Figuren)

Inhalt: 1. Kristallisationsmethode. — 2. Beeinflussung der Wachstumsrichtung der Kristalle. — 3. Bestimmung der Achsenrichtung. — 4. Prinzip der Methode. — 5. Spezielle Anwendung auf Quecksilber. — 6. Die Versuchsanordnung zur Messung der Wärmeleitung. — 7. Eichung und Anordnung der Thermoelemente. — 8. Korrekturen und Wärmeverluste bei der λ -Messung. — 9. Korrigierte Formel zur Berechnung von λ . — 10. Experimentelle Bestimmung der Strahlung. — 11. Thermische Leitfähigkeit und thermischer Widerstand bei anisotropen Kristallen. — 12. Durchführung der Wärmeleitungs-messung. — 13. Die Anisotropie der Wärmeleitung. — 14. Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz. — 15. Die Thermokraft $Hg_{||}$ gegen Hg_{\perp} .

Quecksilber bietet für Untersuchungen des elektrischen und thermischen Leitvermögens den Vorteil, daß man es bequem rein darstellen kann. Außerdem wird das Interesse an Hg-Einkristallen durch ihre physikalische Anisotropie erhöht.

O. Sckell¹⁾ hat kürzlich den spezifischen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von Kristallrichtung und Temperatur bestimmt. Die folgende Untersuchung ist der Messung der Wärmeleitung gewidmet, um die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl für die verschiedenen Kristallrichtungen berechnen zu können.

Als Nebenresultat ergibt sich die Thermokraft der beiden kristallographischen Hauptrichtungen $Hg_{||}$ und Hg_{\perp} gegeneinander.

Die Quecksilbereinkristalle

1. Kristallisationsmethode

Die Züchtung der Kristalle geschah in einem mit Quecksilber gefüllten Apparat aus gewöhnlichem Glase, der eine einfachere Form des von Sckell beschriebenen Modells darstellt. Figg. 1a und 1b geben zwei der benutzten Formen wieder.

1) O. Sckell, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 932. 1930.

Das Hauptrohr hat einen Durchmesser von 5,6 mm außen und 4,1 mm innen. Es trägt bei der älteren Form (1a) oben und unten je einen Seitenarm aus Kapillarrohr und je einen kurzen Ansatz. Mit 6 eingeschmolzenen Platinelektroden können die elektrischen Widerstände in zwei parallelen und einer dazu senkrechten Richtung gemessen werden. Gleichheit der Widerstandsverhältnisse $r_i = \frac{R_i}{R_0}$

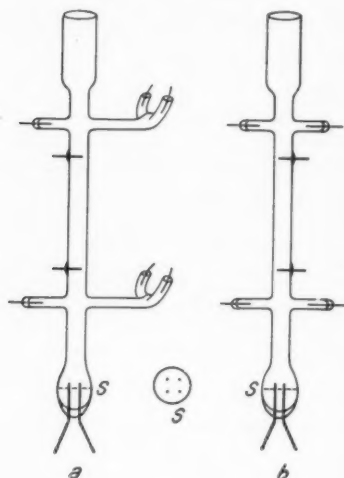


Fig. 1

kurzen Ansätzen oben und unten gemessen. Es zeigte sich nämlich, daß man mit der benutzten Kristallisationsmethode zuverlässig Einkristalle bekam, so daß nur eine Widerstandsmessung zur Bestimmung der Kristallrichtung (3) nötig war. Außerdem würden Orientierungsänderungen innerhalb der Meßstrecke bei der Messung von λ und κ in gleicher Weise wirken, so daß eine Zuordnung der beiden Werte im Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz möglich bleibt.

Zwischen den Ansätzen zur Widerstandsmessung sind noch zwei Platindrähte von 0,5 mm Durchmesser in das Hauptrohr eingeschmolzen. Sie dienen zur Anbringung von Thermoelementen bei der Wärmeleitungsmessung (4).

Das untere Ende der Glasform besteht nicht mehr wie bei Sckell aus einer Kapillare mit anschließender Spitze, sondern geht unverengt in eine kugelförmige Erweiterung über, in die vier Platindrähte von 0,5 mm Durchmesser und ungefähr

20 mm die Ku Glasro Z gefäß, Platins des G einfach eine M wurde nur d die Kr konnte Abpun an de in Fig B ungefa erstarr in der

Bei der späteren Form des Apparates (Fig. 1 b) wurden die Seitenarme weglassen und nur der Widerstand „längs“ mit je zwei

20 mm die Ku Glasro Z gefäß, Platins des G einfach eine M wurde nur d die Kr konnte Abpun an de in Fig B ungefa erstarr in der

2. 1.

T
in der
nicht
dersel
der k
sind
fällt

For
Ende

Nr.
Ende

Zahl d
stallis

W
be

20 mm Länge eingeschmolzen sind. Sie ragen zur Hälfte in die Kugel hinein, und vermitteln so die Abkühlung des im Glasrohr befindlichen Quecksilbers.

Zur Kristallisation wurde der Glasapparat in einem Eisengefäß, das evakuiert werden konnte, aufgehängt, wobei die Platinstifte der Kugel in eine Quecksilberschicht am Boden des Gefäßes tauchten (vgl. Fig. 3). Die Kristallisation geschah einfach durch Eintauchen des Eisenzylinders in ein Kältebad, eine Mischung von fester Kohlensäure und Spiritus. Dieses wurde mit einem Kurbelstelltisch gerade so hoch gehoben, daß nur der Boden des Wärmeleitungsgefäßes eintauchte, damit die Kristallisation wirklich von der Kugel aus vor sich gehen konnte. Seitliche Abkühlung wurde auch durch dauerndes Abpumpen der Luft und durch Strahlungsschutz mittels eines an der inneren Zylinderwand anliegenden Nickelpapieres (Ni in Fig. 3) nach Möglichkeit verhindert.

Bei der beschriebenen Kristallisationsmethode dauerte es ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde vom Eintauchen an, bis das Hg völlig erstarrt war. Die Wärmeleitungsmessung konnte dann sofort in demselben Vakuumgefäß angeschlossen werden.

2. Beeinflussung der Wachstumsrichtung der Kristalle

Trotz des Fehlens von Spitze und Kapillare und trotz der in den Querschnitt hineinragenden Pt-Elektroden wurden nun nicht nur zuverlässig Einkristalle erhalten, sondern ein und derselbe Apparat gab auch meistens annähernd dieselbe Lage der kristallographischen Hauptachse zum Glasrohr. In Tab. 1 sind einige Kristallisationsergebnisse zusammengestellt. Es fällt auf, daß die Form der Kugel in Fig. 2a — bis auf

Tabelle 1

Form des Endstückes ¹⁾	2a			2b			2c
Nr. des Endstückes }	II	V ²⁾	VIII	IV	VI	VII	IX
Zahl der Kristallisationen }	4	7	3	4	2	2	2
Winkelbereich }	0—10°	0—8°	0°	30—50°	30 u. 50°	38 u. 46°	61 u. 78°

1) Vgl. Figg. 2a, b, c.

2) Eine Kristallisation mit Endstück V (Nr. 22) lieferte $\varphi = 90^\circ$.

einige Ausnahmen — Kristalle gab, deren Hauptachse parallel oder nahezu parallel der Stabachse lag. Deshalb wurde später, um die Kristallachse parallel zur Stabachse zu bekommen, stets die Form 2a gewählt.

Der Kristall wächst also so, daß sich die Hauptachse in Richtung des stärksten Temperaturgefälles einstellt. Eine Bestätigung dafür ist, daß Kristallisationen mit einem unter

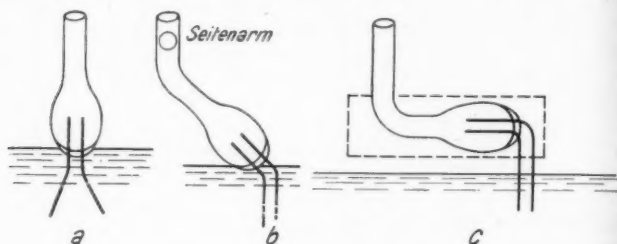


Fig. 2

etwa 45° gegen die Rohrachse geneigten Endstück (Fig. 2b) immer eine mittlere Richtung gaben. Im Seitenarm, der senkrecht zur Papierebene der Fig. 2b zu denken ist, trat die zu erwartende Richtung parallel zur Basisebene auf.

Eine Lage der Kristallachse senkrecht zum Hauptrohr hätte durch ein Endstück der Form 2c erhalten werden müssen, besonders da dieses mit einem Strahlungsschutz aus Nickelpapier umkleidet war. Bei den beiden mit diesem Endstück ausgeführten Kristallisationen wurden indessen nur Winkel in der Nähe von 70° erreicht. Zur Wärmeleitungsmessung war diese Anordnung nicht gut geeignet, weil die Wärmeableitung schlecht war.

Mit den Kugeln der Form 2a trat übrigens — in den schon erwähnten Ausnahmefällen — bei drei Kristallisationen eine Achsenrichtung senkrecht oder nahe senkrecht zum Hauptrohr auf. Davon konnte Kristallisation 22 zu einer einigermaßen brauchbaren Wärmeleitungsmessung verwandt werden.

Die Schnelligkeit des Abkühlens hat anscheinend keinen Einfluß auf die Richtung des Kristallwachstums, da mit demselben Rohr, genau wie bei -78° , auch beim Erstarren in flüssiger Luft Extremrichtung erhalten wurde.

3. Bestimmung der Achsenrichtung

Der Winkel φ zwischen Stab- und Kristallachse wurde aus dem im Hauptrohr gemessenen elektrischen Widerstandsverhältnis r_φ mit Hilfe der Formel

$$r_\varphi = r_{||} \cos^2 \varphi + r_{\perp} \sin^2 \varphi$$

berechnet. Die Extremwerte $r_{||}$ und r_{\perp} wurden von Skell übernommen. r_φ wurde sowohl bei -78 wie bei -187° bestimmt. Beide Messungen ergaben bei den untersuchten Kristallen mit Ausnahme von Kristallisation 28 (vgl. 13) für φ denselben Wert, womit Skells Resultate bezüglich des Temperatureinflusses auf den elektrischen Widerstand bestätigt werden.

Messung der Wärmeleitung

4. Prinzip der Methode

Zur Messung der Wärmeleitung wurde die Methode des stationären Wärmestromes von Lees benutzt. Dem Metallstab vom Querschnitt q wird durch eine Heizspule pro Sekunde die Wärmemenge N zugeführt, die am unteren Ende in das Temperaturbad abfließt. Die im stationären Zustand längs des Stabes bestehende Temperaturdifferenz Δt wird durch zwei Thermoelemente im Abstände l gemessen. Wenn man die Ausstrahlung des in einem hochevakuierten Gefäß befindlichen Metallstabes und die Wärmeleitung der umgebenden Luftschicht vernachlässigen darf, dann gilt im stationären Zustand die bekannte Definitionsgleichung für das Wärmeleitvermögen λ des Stabes (isotrop gedacht):

$$(1) \quad \lambda = \frac{l}{q} \cdot \frac{N}{\Delta t},$$

λ wird zweckmäßig in $\left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm grad}} \right]$ gemessen.

Auf anisotrope Leiter ist Gl. (1) nur für die kristallographischen Hauptrichtungen anwendbar, für eine beliebige Richtung nur unter gewissen Annäherungen. In 11 wird näher darauf eingegangen.

5. Spezielle Anwendung auf Quecksilber

Die angegebene Methode ist z. B. von Grüneisen und Goens für feste Metallstäbe benutzt und beschrieben worden.¹⁾ Bei Quecksilber waren einige Abänderungen der Versuchsanordnung notwendig, da dieses wegen seines bei gewöhnlicher

1) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 44. S. 615. 1927.

Temperatur flüssigen Zustandes in einem Glasrohr kristallisiert und gemessen werden muß. Außerdem entstanden durch die unvermeidliche Glashülle des Kristalles bedeutende Korrekturen. Der Plan, die Kristalle aus ihrer Form herauszunehmen und mit freien Hg-Stäben zu arbeiten, um diese Korrekturen zu vermeiden, schien nämlich wegen der experimentellen Schwierigkeiten ausgeschlossen.

Der Formfaktor l/q wird am besten durch elektrische Widerstandsmessung bei 0° ermittelt ($\frac{l}{q} = \frac{R_0}{\rho_0}$) (ρ_0 = spezifischer Widerstand bei 0°). Der bei 0° ermittelte Wert von l/q wurde auch für tiefe Temperaturen als richtig angenommen, wie bei Sckell. Damit wird zwar für den Absolutwert von λ ein Fehler begangen. Dieser ist jedoch nicht groß und fällt bei der Bildung von λ/α heraus.

6. Die Versuchsanordnung zur Wärmeleitungsmessung

Das zylindrische Vakuumgefäß von 170 mm Höhe (Fig. 3) ist aus 2 mm dickem Eisenblech hochvakuumdicht geschweißt. Sein Durchmesser von 67 mm ist deshalb verhältnismäßig weit gewählt, weil die Glasapparate ursprünglich Seitenarme trugen. Den Verschuß bildet ein Messingdeckel, dessen Neusilberrand in einen auf dem Eisenzylinder weich aufgelöteten Neusilber-ring paßt. Die Rinne zwischen beiden Neusilberringen wurde mit Woodmetall vakuumdicht zugelötet. Die dünnen Neusilber-ringe sollten eine übermäßige Erwärmung des Deckels verhindern, falls sich ein Löten im gekühlten Zustande des Hg notwendig erweisen sollte.

Zum Anschluß des Eisengefäßes an eine Quecksilberdiffusionspumpe diente ein in den Deckel hart eingelötetes Rohr aus Neusilber von 10 mm Durchmesser und 300 mm Länge, das an einen Schliff angekittet war. Durch diesen führten 16 Zuleitungsdrähte mit Hilfe von Platineinschmelzungen hindurch (vgl. Fig. 4).¹⁾

Unter der Deckelöffnung des Vakuumgefäßes wurde ein blanker Metallspiegel angebracht, der durch die drei haltenden Kupferstifte guten Wärmekontakt mit dem Bad hatte. Der Spiegel sollte die durch das verhältnismäßig weite Neusilberrohr kommende Wärmestrahlung abschirmen, die in dem Hg-Kristall, auch ohne daß er geheizt wurde, eine kleine Temperaturerhöhung gegenüber dem Bad und eine Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und unteren Thermoelement

¹⁾ Eine schwierige Arbeit, die von Hrn. Glasbläsermeister Alfred Kobe in Marburg ausgeführt wurde.

hervorrief. Dieser sogenannte „Nullwert“ der Temperaturdifferenz war ohne Spiegel, besonders bei -180° , recht beträchtlich (er betrug 5–10 Proz. der mit Heizung gemessenen Temperaturdifferenz), wurde aber durch den Spiegel auf 1–2 Proz. erniedrigt. Er wurde natürlich bei der Berechnung der Wärmeleitung berücksichtigt (vgl. 8b).

Zur Heizspule führten 4 seidenumspinnene Kupferdrähte, 2 für den Heizstrom (0,1 mm Durchmesser) und 2 zur Spannungsmessung (0,05 mm Durchmesser). Zur Widerstandsmessung des Kristalls waren weitere 4 (6 bei dem älteren Modell 1a) erforderlich. Um die Wärmezufuhr in diesen, durch das Neusilberrohr eintretenden Kupferzuleitungen ins Bad abzuleiten, wurden die Drähte um die den Metallspiegel tragenden Kupferzapfen (Z in Fig. 3) gewickelt.

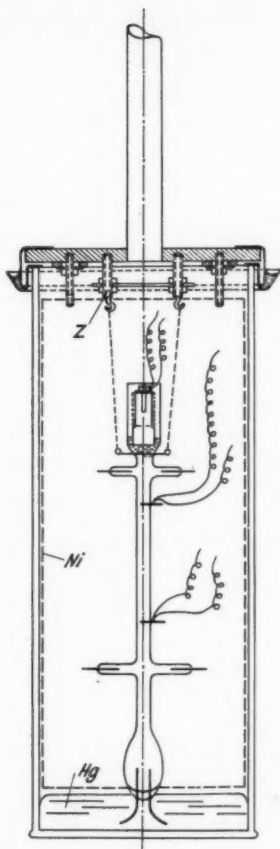
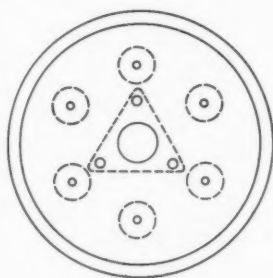


Fig. 3

Die Heizspule schließlich war aus 0,05 mm dickem, seidenumspinnem Konstantandraht ($200\ \Omega$) auf Kupferkern gewickelt und zur Verringerung der Ausstrahlung mit Nickelpapier umkleidet. Sie schwamm im oberen, offenen Teil des Glas-

rohres, der etwas erweitert war, direkt auf dem Quecksilber (vgl. Fig. 3). Die Amalgamierung ihrer unteren Fläche gewährleistete einen guten Wärmekontakt mit dem Einkristall.

Die benutzten Heizleistungen betrugen 0,01—0,04 Watt. Der Heizstrom wurde durch Spannungsmessung an einer Normalbüchse von 0,1 Ohm ermittelt, die Heizspannung durch Spannungsmessung an einem bekannten Nebenschluß zur Heizspule.¹⁾

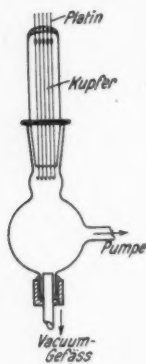


Fig. 4

7. Eichung und Anordnung der Thermoelemente

Die zur Temperaturmessung der Quecksilberkristalle benutzten Thermoelemente bestanden aus demselben Material (Konstantandraht von 0,10 mm Durchmesser, Manganindraht von 0,07 mm Durchmesser), das schon früher von Grüneisen und Goens benutzt worden ist. Die damals gefundenen Eichkurven wurden übernommen, aber nochmals durch Messung der Thermokraft E zwischen den Fixpunkten 0, -78 , -190° kontrolliert. Dabei empfiehlt es sich, die Drähte in einem Rohr einzuschließen, um die in ihnen bestehenden großen Temperaturgradienten an der Oberfläche des Bades abzuschwächen.²⁾ Fig. 5 zeigt das untere Ende des Glasrohres, in dem die Thermodrähte eingekittet wurden.

Für $e = \frac{dE}{dT}$ wurden folgende Werte benutzt:

- 1) Vgl. auch W. Jäger, *Elektrische Meßtechnik* 1917, S. 359.
- 2) Nach einem Vorschlag von Hrn. Prof. Grüneisen,

-76° : $293 \cdot 10^{-7}$ Volt/Grad,	-180° : $171 \cdot 10^{-7}$ Volt/Grad
-185° : $164_{\frac{2}{3}}$	„
-190° : $157_{\frac{3}{4}}$	„
-195° : $150_{\frac{7}{8}}$	„

Insgesamt wurde mit drei Thermoelementen gemessen (Fig. 3). Eins war an der Heizspule angeschraubt, die anderen beiden waren an den schon erwähnten Platinelektroden (Abstand 30 bis 40 mm) und zwar dicht am Glasrohr angelötet (Fig. 6).

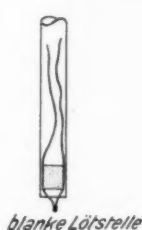


Fig. 5



Fig. 6

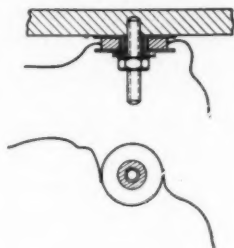


Fig. 7

Eine Korrekutionsrechnung zeigt, daß die durch die dünnen und schlecht leitenden Th.-El.-Drähte zum Bad ausgestrahlte und abfließende Wärmemenge und das dadurch hervorgerufene Temperaturgefälle in den verhältnismäßig dicken Platinstiften (0,5 mm Durchmesser) zu vernachlässigen ist.¹⁾

Die Nebenlötstellen wurden am Deckel des Vakuumgefäßes angebracht. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß man in den Nebenlötstellen keine Temperaturerhöhung durch die bei der λ -Messung vom Stab abfließende Wärmemenge zu fürchten braucht. Die Lötstellen bestanden aus Kupferscheiben von 10 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke und wurden an Gewindestiften von 2 mm Durchmesser, von denen sie durch Hartgummiringe isoliert waren, am Deckel angeschraubt (Fig. 7). Dünne Glimmerscheiben ($\sim 0,03$ mm dick) isolierten gegen den Deckel elektrisch, gaben aber guten Wärmekontakt.

1) Unter der sehr ungünstigen Annahme, daß ein Th.-El.-Draht wie ein schwarzer Körper strahlt, werden von seiner $0,3 \text{ cm}^2$ großen Oberfläche bei $\sim 2^{\circ}$ Temperaturerhöhung über die Badtemperatur $T = 195^{\circ}$ ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ Watt abgegeben. Diese rufen in dem ~ 2 mm langen Pt-Stift ein Temperaturgefälle von $0,02^{\circ}$ hervor. — Der Wärmeverlust durch Leitung ist nur von der Größenordnung 10^{-8} .

8. Korrekturen und Wärmeverluste bei der λ -Messung

In Betracht kommen folgende Korrekturen:

a) Die Wärmeleitung des Glases beträgt nach Eucken:

bei -78° : 0,006 Watt/cm grad,

„ -187° : 0,003, „

dennach übernimmt das Glasrohr etwa 1—2 Proz. der Wärmeleitung des Hg.

b) Die ohne Heizung, durch Zustrahlung von der Deckelöffnung hervorgerufene Temperaturdifferenz längs der Meßstrecke betrug nach Anbringung des Spiegels unter der Deckelöffnung 0,01—0,03°, d. h. 1—3 Proz. der mit der schwächsten

Heizung gemessenen Temperaturdifferenz. Sie wurde von der mit Heizung bestehenden Temperaturdifferenz abgezogen. Δt bedeutet im folgenden immer die um den „Nullwert“ verminderte Temperaturdifferenz zwischen den Thermoelementen der Meßstrecke.

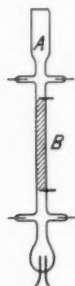


Fig. 8

c) Die Wärmeverluste des Glasapparates, verursacht durch seine Temperaturerhöhung gegenüber dem Bad, setzen sich aus zwei Teilen zusammen:

α) Aus der Strahlung der Heizspule und des oberen Teiles bis zum oberen Thermoelement (A in Fig. 8) und aus der durch die Kupferzuleitungen ins Bad abfließenden Wärmemenge. Der gesamte Wattverlust des Teiles A machte bei -187° 1—2 Proz., bei

der verhältnismäßig hohen Temperatur von -78° ungefähr 20 Proz. der aufgewandten Heizleistung aus. Er mußte also sorgfältig bestimmt werden. Wird die in der Heizspule erzeugte Gesamtleistung N_g und die Strahlung des oberen Teils S genannt (beide werden in Watt gemessen), so treten $N = N_g - S$ Watt in den obersten Meßquerschnitt der λ -Meßstrecke ein.

β) Aus der seitlichen Wärmeausstrahlung der Meßstrecke (B in Fig. 8, schraffiert). Dadurch wurde bei -78° eine Korrektur von ungefähr 2 Proz. notwendig, bei -187° ist sie zu vernachlässigen. Dieser Korrekturfaktor ist mit $(1-\gamma)$ bezeichnet. Die Wärmeableitung durch die Thermoelemente ist, wie in 4 erwähnt, unbedeutend.

d) Die Wärmeleitung durch die restliche Luft im Vakuumgefäß wurde vernachlässigt, da bei einem Vakuum von 10^{-5} mm Hg gearbeitet wurde.

λ ,
 λ ,

ϑ_1 ,

dann

(2)

setzu
stant

(3)

inder
wick

Hg-C
Ener
und
also
nun
muß
einer

1925,

9. Korrigierte Formel zur Berechnung von λ
(Isotropie vorausgesetzt)

Bedeutet

λ, q = W.-L. und Querschnitt des Hg-Stabes,

λ', q' = W.-L. und ringförmiger Querschnitt des Glasrohres,

$q'' = q + q'$,

u = äußerer Umfang des Glasrohres,

α = Strahlungsvermögen der Glasoberfläche, d. h. die von der Flächeneinheit bei 1° Temperaturerhöhung abgegebenen Watt. α hängt von der Temperatur ab,

ϑ_1, ϑ_2 = Temperaturerhöhung des oberen bzw. des unteren Thermoelementes,

$\Delta t = \vartheta_1 - \vartheta_2$,

$\gamma = \left(\frac{\vartheta_1}{2 \Delta t} - \frac{1}{6} \right) \cdot l^2 \cdot \frac{\alpha u}{\lambda q + \lambda' q'}$, worin der Ausdruck $\lambda' q'$ noch gegen λq vernachlässigt werden kann,

$\omega^2 = \frac{\alpha u}{K \cdot q'}$,

$K = \frac{q'}{q''} \cdot \lambda' + \frac{q}{q''} \cdot \lambda$,

dann lautet die Näherungsformel für λ :

$$(2) \quad \lambda = \frac{N_g - S}{\Delta t} \cdot \frac{l}{q} (1 - \gamma) - \frac{q'}{q} \cdot \lambda'.$$

Die Näherung (2) für λ erhält man unter der Voraussetzung, daß die Temperatur im ganzen Querschnitt q' konstant ist, aus der Formel

$$(3) \quad N = N_g - S = K \cdot q'' \cdot \frac{\omega \vartheta_1 \operatorname{Coj}(l\omega) - \omega \vartheta_2}{\operatorname{Sin}(l\omega)},$$

indem man Coj und Sin in eine Potenzreihe nach l entwickelt und $(l\omega)^n$ von der Potenz $n = 4$ ab vernachlässigt.¹⁾

10. Experimentelle Bestimmung der Strahlung

Die starke Strahlung der von einer Glashülle umgebenen Hg-Oberfläche rührt daher, daß das Maximum der ausgestrahlten Energie bei sehr langen Wellen liegt (für -78° ist $\lambda_{\max} \sim 15 \mu$) und daß das Glas die Wellen oberhalb $2,5 \mu$ stark absorbiert, also auch emittiert. Die Ausstrahlung der Glasoberfläche wurde nun durch Versilbern des Glasapparates verkleinert. Allerdings mußte die Wirkung der Versilberung durch Überdeckung mit einer dünnen Zaponlackschicht wieder herabgemindert werden,

1) Über Formel (3) vgl. Barrat u. Winter, Ann. d. Phys. 77. S. 1. 1925, besonders Abschnitt 7. (3) entspricht der dortigen Gl. (9).

weil die Silberschicht sonst von dem Quecksilber im Eisengefäß weggefressen wurde.¹⁾ Die Ausstrahlung der mit Zaponlack bestrichenen Silberoberfläche war halb so groß wie die Strahlung der unbedeckten Glasoberfläche und betrug immerhin noch $\frac{1}{4}$ der Strahlung der schwarzen Oberfläche (Zahlen am Schluß).

Zur Messung der Strahlung waren zwei getrennte Messungen notwendig:

a) Die Wärmeverluste des oberen Teils. Der Glasapparat wurde dicht unter dem oberen Thermoelement abgeschnitten, mit einem Stopfen verschlossen und wieder mit Hg gefüllt. Dann wurde der so abgetrennte obere Teil an Seidenfäden

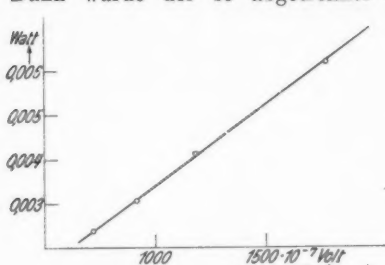


Fig. 9. Strahlungskurve:
Oberer Teil bei Kristallisation 24–30.
Badtemperatur -78°

im Vakuumgefäß aufgehängt und in ihm verschiedene Temperaturerhöhungen durch passende Heizleistungen erzeugt. Im stationären Zustand ist die in der Heizspule erzeugte Wärmemenge gleich der durch Ausstrahlung und Wärmeableitung der Cu-Drähte verursachten Wärmeabgabe des oberen Teils.

Die Strahlungsverluste wurden in bezug auf Vakuum, Badtemperatur, Anordnung der Zuleitungen und Versilberung unter denselben Bedingungen gemessen wie die Wärmeleitung. Die Temperaturerhöhung wurde mit dem Thermoelement „Oben“ und dem Thermoelement an der Heizspule festgestellt und aus beiden Messungen gemittelt. Man bekommt durch solche Messungen die Ausstrahlung des oberen Teils als Funktion der mittleren Temperaturerhöhung über das Bad. Sie ist in Fig. 9 für den oberen Teil, der bei den Kristallisationen 24–30 benutzt wurde und für -78° Badtemperatur dargestellt. Abszisse ist die mittlere Temperaturerhöhung der beiden Thermoelemente, gemessen in 10^{-7} Volt Thermospannung, Ordinate der Wärmeverlust in Watt.

1) Die Schichtdicke der Versilberung lag unter 10^{-5} cm, wie durch Auswägen eines versilberten Deckglases festgestellt wurde. Deshalb kommt der Wärmetransport der Silberschicht gegenüber dem des Hg nicht in Betracht.

Die Neigung der Geraden ergibt die Strahlung, die einer Thermokraft von $1 \cdot 10^{-7}$ Volt entspricht.¹⁾

Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde die Strahlung nicht gemessen, sondern durch Multiplikation mit dem Faktor $(T_{\text{flüss. Luft}}/T_{-78})^3 \sim 0,08$ aus der Strahlung bei -78° berechnet. T bedeutet die absolute Temperatur der beiden Bäder. Eine Kontrollmessung der Strahlung bei -187° ergab, daß die dieser Berechnung zugrunde liegende Formel

$$S = a \cdot F (T_1^4 - T^4) \sim 4a F T^3 \cdot \vartheta_m$$

mit ausreichender Genauigkeit angewendet werden kann. T_1 ist die mittlere Temperatur des Strahlers, S/ϑ_m die Strahlung pro 1° mittlere Temperaturerhöhung, F die Oberfläche des oberen Teiles. Bei $T = 85^\circ$ wurde direkt gemessen:

$$\frac{S}{\vartheta_m} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ Watt/Grad,}$$

dagegen berechnet aus den Messungen bei $T = 198^\circ$:

$$\frac{S}{\vartheta_m} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Watt/Grad.}$$

In Tab. 2 ist S/ϑ_m bei -78 und -187° für die bei den einzelnen Wärmeleitungsmessungen benutzten oberen Teile wiedergegeben.

Tabelle 2

Kristall	$S/\vartheta_m \times 10^4$		Bemerkung
	beob. bei $T = 198^\circ$	ber. bei flüss. Luft	
3 u. 7	21,5	1,8	Heizspule ohne Th.-El.; S wird nach Angabe des Th.-El. „Oben“ bestimmt
22	17,4	1,5	
23	17,6	1,2	S wird bezogen auf die mittlere Temperaturerhöhung von Heizspule und Th.-El. „Oben“
24 bis 27	11,2	0,9 ₅	
28 u. 29	11,2	1,1	
30	11,2	0,9 ₅	

Von Kristallisation 24 ab wurde für alle Wärmeleitungsmessungen dieselbe Strahlung angenommen, da stets der gleiche Oberteil bei den Glasapparaten benutzt und seine Versilberung und Lackierung gleichartig hergestellt wurde.

1) Die Gerade geht nicht genau durch den Nullpunkt wegen der auch ohne Heizung — durch Zustrahlung von außen hervorgerufenen — Temperaturerhöhung.

b) Das Strahlungsvermögen α der versilberten Oberfläche, also die pro cm^2 und Grad abgegebene Wattzahl wurde in derselben Weise gemessen. Ein Glasapparat von der in Fig. 10 wiedergegebenen Form wurde frei im Vakuumgefäß aufgehängt und die Strahlungskurve der Gesamtoberfläche durch verschiedene Heizleistungen festgestellt. Der schraffierte Teil des Rohres hatte entweder eine versilbert-lackierte oder eine freie Glasoberfläche.



Fig. 10

Die Strahlung des oberen Teils wurde nach a) für sich bestimmt, brauchte also nur von der Gesamtstrahlung abgezogen zu werden, um die Strahlung der übrigbleibenden Oberfläche (11 cm^2) zu bekommen.

Tab. 3 enthält das bei $T_0 = 195^\circ$ auf diese Weise ermittelte Strahlungsvermögen α für die beiden Oberflächen (versilbert-lackiert und unbedeckt) und die nach der Formel

$$\alpha = \frac{S}{F \cdot 9 \cdot 4 T_0^3} = \frac{\alpha}{4 \times 195^3}$$

berechnete Strahlungskonstante a .

Tabelle 3

Glasoberfläche	α in $\left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ grad}} \right]$	a in $\left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2 \text{ grad}^4} \right]$
Versilbert und lackiert	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-13}$
Unbedeckt	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$

a beträgt für die versilbert-lackierte Fläche ungefähr $\frac{1}{4}$, für die freie Glasoberfläche ungefähr die Hälfte der Stefan-Boltzmannschen Strahlungskonstanten.

11. Thermische Leitfähigkeit und thermischer Widerstand bei anisotropen Kristallen

Wird durch die beschriebene Meßmethode unmittelbar der thermische Widerstand oder die thermische Leitfähigkeit für die Richtung der Stabachse gefunden?

Die Stokes'schen Grundannahmen für Wärmeleitungs-

vorgänge in anisotropen Kristallen drücken sich bekanntlich aus durch die Gleichungen¹⁾

$$(4a) \quad \left\{ \begin{array}{l} -W_1 = \lambda_{11} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \lambda_{12} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + \lambda_{13} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \\ \dots \dots \dots \end{array} \right.$$

Darin sind W_h die Wärmestromkomponenten in bezug auf das Koordinatensystem xyz . Die λ_{hi} haben die Bedeutung von *Leitfähigkeitskonstanten*. ϑ ist die Temperaturerhöhung.

Die Gl. (12a) lauten nach den $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, ... aufgelöst:

$$(4b) \quad \left\{ \begin{array}{l} -\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = w_{11} W_1 + w_{12} W_2 + w_{13} W_3 \\ \dots \dots \dots \\ -\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = w_{31} W_1 + w_{32} W_2 + w_{33} W_3. \end{array} \right.$$

Die w_{hi} haben die Bedeutung von *Widerstandskonstanten*. Zwischen den Leitfähigkeits- und Widerstandskonstanten besteht also ein komplizierter Zusammenhang. Nur in Richtung der Hauptleitfähigkeits- oder Hauptwiderstandsachsen sind die den Hauptachsen entsprechenden Hauptwiderstands- und Hauptleitfähigkeitskonstanten reziprok zueinander.

Für Quecksilber (rhomboedrisch) ergibt sich die Beziehung zwischen λ_φ und w_φ in einer Richtung, die den Winkel φ mit der Hauptachse bildet, aus den Gleichungen:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} a) \quad \lambda_\varphi = \lambda_{||} \cos^2 \varphi + \lambda_{\perp} \sin^2 \varphi, \\ b) \quad w_\varphi = w_{||} \cos^2 \varphi + w_{\perp} \sin^2 \varphi. \end{array} \right.$$

Indem man \sin und \cos aus (5) eliminiert und $w_{||} = \frac{1}{\lambda_{||}}$,

$w_{\perp} = \frac{1}{\lambda_{\perp}}$ setzt, kommt man zu:

$$(6) \quad \lambda_\varphi = \lambda_{||} + \lambda_{\perp} - w_\varphi \lambda_{||} \lambda_{\perp}.$$

I. Zylindrischer Stab ohne seitliche Wärmeabgabe

Durch die Methode des stationären Wärmestromes wird der Wärmewiderstand, nicht die Leitfähigkeit des anisotropen, seitlich völlig gegen Wärmeabgabe isoliert gedachten Stabes gemessen. Die thermische Widerstandskonstante w_φ für die Stabrichtung berechnet sich aus der pro Sekunde durch den

1) Vgl. z. B. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, S. 370.

Querschnitt q fließenden Wärmemenge N und der Temperaturdifferenz Δt längs der Meßstrecke l aus der Formel:

$$(7) \quad \frac{1}{w_{\varphi}} = \frac{l}{q} \cdot \frac{N}{\Delta t}.$$

Diese Beziehung ergibt sich ohne weiteres aus den Gl. (4b).¹⁾ Die Stabachse soll mit der z -Achse zusammenfallen. W_1 und W_2 sind dann $= 0$, weil seitlich keine Wärme abgegeben wird. Der Querschnitt des Stabes soll so klein sein, daß man die isothermen Flächen als eben betrachten kann. Dann sind $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ und damit auch $W_3 = W$ längs der z -Achse konstant.

Integration der dritten Beziehung in (4b)

$$(8) \quad - \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = w_{33} W$$

über z liefert, da W in stationärem Zustand unabhängig von z ist, sogleich Formel (7). Dabei ist $W = \frac{N}{q}$ und $w_{33} = w_{\varphi}$ gesetzt.

Für isotrope Leiter und die kristallographischen Hauptachsen eines anisotropen Kristalls ist (7) mit der früheren Formel (1) für die Wärmeleitung

$$\lambda = \frac{l}{q} \frac{N}{\Delta t}$$

identisch, weil $\lambda = \frac{1}{w}$ zu setzen ist. Für einen anisotropen Kristall mit axialer Symmetrie kann λ_{φ} erst mit bekannten Extremwerten $\lambda_{||}$ und λ_{\perp} nach (6) ausgerechnet werden.

II. Zylindrischer Stab bei seitlicher Wärmeabgabe

Da in diesem Fall in (4b) die Glieder W_1 und W_2 nicht verschwinden, ist Gl. (7) nicht mehr streng gültig. Weil aber die seitliche Ausstrahlung, wie früher gezeigt, nur eine Korrektur von ~ 2 Proz. bedingte, wurde in Anbetracht der Schwierigkeiten bei der strengen Behandlung des Problems auch in diesem Fall Formel (7) angewendet. Es ergibt sich demnach folgendes endgültige Rechenverfahren:

a) Bei den Messungen in der Nähe von -187° ist die seitliche Ausstrahlung zu vernachlässigen. Aus gemessenem

1) Die der Wärmeströmung ganz analoge elektrische Strömung in einem dünnen Zylinder ist in Voigts Lehrbuch der Kristallphysik auf S. 341 behandelt.

Wärmestrom und zugehöriger Temperaturdifferenz wird der thermische Widerstand nach der Formel

$$(7a) \quad \frac{1}{w_{\varphi}} = \frac{N}{\Delta t} \cdot \frac{l}{q} - \frac{q_{\text{Glas}}}{q} \cdot \lambda_{\text{Glas}}$$

ausgerechnet. $N = N_G - S$ ist die pro Sekunde in den obersten Meßquerschnitt eintretende Wärmemenge. Die Wärmeleitung des Glases wird durch ein additives Glied berücksichtigt.

Für die Extremrichtungen ist $\frac{1}{w} = \lambda$, für mittlere Richtungen φ wird λ_{φ} aus gemessenem w_{φ} nach der Formel

$$(6) \quad \lambda_{\varphi} = \lambda_{||} + \lambda_{\perp} - w_{\varphi} \lambda_{||} \lambda_{\perp}$$

berechnet. λ_{φ} und $1/w_{\varphi}$ unterscheiden sich maximal um 2 Proz. (bei $\varphi = 45^{\circ}$).

b) Bei -78° wird der seitlichen Ausstrahlung durch den Korrektionsfaktor $(1 - \gamma)$ in der Formel

$$(9) \quad \frac{1}{w_{\varphi}} = \frac{N}{\Delta t} \cdot \frac{l}{q} (1 - \gamma) - \frac{q_{\text{Glas}}}{q} \cdot \lambda_{\text{Glas}}$$

Rechnung getragen. Die Bestimmung des Korrektionsfaktors erfolgt, wie in 9 beschrieben, d. h. der Stab wird dabei als isotrop angesehen. Die aus (9) gemessenen Widerstände für mittlere Richtungen werden wieder nach (6) auf Leitfähigkeit umgerechnet.

12. Durchführung der Wärmeleitungsmessung

Die Füllung der Glasform erfolgte ebenso wie bei Sckell, indem das einigemal im Vakuum destillierte Quecksilber aus einem seitlichen Ansatz vorsichtig in das evakuierte Rohr gegossen wurde. Nach der 0° -Messung der elektrischen Widerstände in einem eisgekühlten Petroleumbad wurde der Glasapparat in einem passenden Gefäß chemisch versilbert¹⁾ und mit Zaponlack überstrichen, der obere Teil mit Hahn und seitlichem Ansatz abgeschnitten, der übrigbleibende, Hg-gefüllte Teil (Fig. 1) im Vakuumgefäß (Fig. 4) aufgehängt und die Zuleitungen angelötet.²⁾ Die gelöteten äußersten Enden der Thermodrähte wurden vor jedem Neulöten abgeschnitten, um das Ende des Drahtes nicht durch wiederholtes Löten zu tempern und damit die Thermokraft zu verändern. Die Nebenlötstellen der Thermoelemente blieben bei allen Messungen unverändert.

1) E. v. Angerer, Techn. Kunstgriffe bei physik. Unters.

2) Die Eintrittsstellen der Platindrähte in den Glasapparat wurden vor dem Lackieren von der Versilberung befreit.

Eine Verunreinigung des Quecksilbers im Kristallisationsapparat durch den Kupferkern der Heizspule und die hineinragenden Pt-Drähte wurde durch möglichst baldige Kristallisation verhütet. Übrigens hat sich in einem Fall nach zwei monatlicher Berührung des Hg mit Cu und Pt der Widerstand nicht merklich geändert.

Nach der Kristallisation bei -78° erfolgte die Wärmeleitungsmessung bei -78° und dann bei -187° oder umgekehrt. Nicht alle Kristallisationen konnten bei beiden Temperaturen gemessen werden, weil die Lötung des Vakuumsgefäßes manchmal beim Abkühlen auf -187° undicht wurde oder andere Störungen eintraten. Wegen der relativ schlechten Wärmeleitfähigkeit des Hg und wegen der Messung der Nullwerte vorher und nachher dauerte eine einzige λ -Messung bei einer Badtemperatur mehrere Stunden. Die mittlere Temperaturerhöhung des Hg-Kristalls lag bei den Messungen zwischen $2,0$ und $4,5^{\circ}$, die dazugehörige Temperaturdifferenz längs der Meßstrecke von $30-40$ mm betrug $1-2^{\circ}$.

Zu den einzelnen Messungen wurden die Glasformen fast immer umgeändert oder repariert und neu gefüllt, weil sie entweder beim Auftauen entzwei gingen oder der Wunsch nach einer anderen Orientierung das Ansetzen eines neuen Endstückes nötig machte. Hier erwies sich die Abhängigkeit der Kristallrichtung von der Form des unteren Endes als eine Erschwerung der Messungen, da die Montage des Apparates sehr umständlich war.

Ergebnisse

13. Die Anisotropie der Wärmeleitung des Quecksilbers

In Tab. 4 sind die zu den einzelnen Kristallisationen gehörigen Versuchsdaten zusammengestellt. Die erste Hauptspalte enthält den Winkel φ und den Formfaktor l/q , die zweite die Messungen von $1/w$ bei -77° , die dritte die bei -187° . Bei den meisten Messungen wurden zwei Heizleistungen angewandt, die zu jeder Kristallisation angegeben sind. Die Korrekturen wegen seitlicher Ausstrahlung und Wärmeleitung des Glases sind an den $1/w$ -Werten vorgenommen.

Aus den gemessenen Werten $1/w$ sind die zugehörigen λ -Werte nach Formel (6) ausgerechnet und für die verschiedenen Achsenrichtungen in Fig. 11 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Nummern der einzelnen Kristallisationen sind den Meßpunkten beigelegt. Die zu gleichen Kristallrichtungen gehörigen Beobachtungen bei -78° und

Tabelle 4

Krist.	φ in °	l/q	t in °	$N_p \cdot 10^4$	$S \cdot 10^4$	Δt in °	$1 - \gamma$	$1/w$	λ	t in °	$N_p \cdot 10^4$	$S \cdot 10^4$	Δt in °	$1/w$	λ
3	25	35,27	—	—	—	—	—	—	—	—188,0	193,0	5,4	1,80	0,365	0,372
7	21	26,82	-77,0	180,3	44,5	1,08	0,984	0,328	0,330	—	—	—	—	—	—
22	90	21,55	76,8	166,0	37,7	1,02	0,985	0,259	0,259	187,8	167,3	5,0	1,19	0,290	0,290
23	0	21,55	77,2	165,7	36,2	0,78	0,987	0,341	0,341	193,7	167,3	3,2	0,86	0,407	0,407
			75,5	388,3	82,2	1,87	988	0,342	—	192,2	324,4	6,6	1,66	0,408	—
24	8	28,17	—	—	—	—	—	—	—	188,4	173,8	3,3	1,21	0,395	0,395
										187,0	253,2	4,7	1,77	0,393	—
26	28	28,88	76,3	178,2	34,8	1,24	0,975	0,320	0,324	188,5	181,3	3,1	1,39	0,367	0,373
			75,1	290,6	54,7	2,03	976	0,322	—	186,8	279,6	4,8	2,15	0,366	—
27	46	30,59	75,6	262,6	49,5	2,11	0,976	0,297	0,303	187,7	172,1	2,9	1,53	0,336	0,345
										185,5	312,0	5,2	2,76	0,337	—
28	$\varphi - 78 : 38$ $\varphi - 187 : 46$	29,55	76,4	177,7	35,4	1,31	0,976	0,307	0,312	182,9	180,8	5,3	1,60	0,324	(0,334)
			75,7	236,5	46,8	1,74	976	0,307	—	182,6	237,8	5,9	2,07	0,328	—
29	0	23,20	74,8	238,9	53,0	1,20	0,975	0,344	0,345	—	—	—	—	—	—
			74,8	265,1	58,2	1,33	975	0,346	—	—	—	—	—	—	—
30	0	23,20	76,2	218,8	35,6	1,22	0,988	0,340	0,340	187,2	269,3	4,0	1,53	0,401	0,399
			75,6	268,1	44,7	1,49	988	0,340	—	186,8	284,3	4,3	1,62	0,398	—

$\frac{q'}{q} = 0,8$; $\frac{q'}{q} \cdot \lambda'$ bei -78° ; $0,05$, bei -187° ; $0,03$. — N_p u. S in Watt, $1/w$ und λ in Watt/(cm Grad).

—187° sind durch Geraden verbunden, damit man eine Anschauung vom Anwachsen der Wärmeleitung mit sinkender Temperatur bekommt. Ob der Verlauf in diesem Temperaturbereich wirklich geradlinig ist, kann natürlich erst aus Messungen bei anderen Temperaturen geschlossen werden.

Die Geraden sind unmittelbar durch die Meßpunkte gelegt. Nur der Wert λ_{\perp} bei —77° ist aus den übrigen Messungen

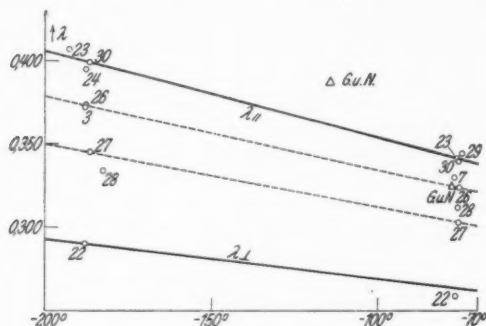


Fig. 11. λ in $\left[\frac{\text{Watt}}{\text{cm/grad}} \right]$ als Funktion der Temperatur.
A Messungen von Gehlhoff und Neumeier

nach Formel (5a) berechnet, weil die Größe der Ausstrahlung bei Kristallisation 22 unsicher ist.

Nr. 3, einer älteren Messung, kann keine besondere Genauigkeit zugeschrieben werden.

Die beiden Meßpunkte der Kristallisation 28 lassen sich nicht durch dieselbe Kurve verbinden, denn die Widerstandsmessungen bei —78 und —187° ergaben verschieden große Winkel zwischen Kristallachse und Hauptrohr, wie schon in Tab. 3 angegeben ist. Beim Abkühlen auf —187° muß eine Reißbildung aufgetreten sein.

Aus den Kurven in Fig. 11 tritt die Anisotropie der Wärmeleitung hervor. Die Wärmeleitung parallel zur Achse ($\lambda_{||}$) ist größer als die Wärmeleitung senkrecht zur Achse (λ_{\perp}). Die Extremwerte $\lambda_{||}$ und λ_{\perp} sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Aus diesen Werten wurden die λ_{φ} -Werte für mittlere Richtungen nach Formel (5a) berechnet und in Tab. 6 mit den gemessenen Werten λ_{φ} verglichen. Die berechneten und gemessenen λ stimmen gut überein.

Tabelle 5

$t^{\circ}\text{C}$	$\lambda_{ }$	λ_{\perp}
- 77	0,341	0,264 ¹⁾
- 187	0,399	0,290

Tabelle 6

Krist.	φ in $^{\circ}$	- 77 $^{\circ}$		- 187 $^{\circ}$	
		λ gem.	λ ber.	λ gem.	λ ber.
3 ²⁾	25	—	—	0,372	0,380
7	21	0,330	0,330	—	—
24	8	—	—	0,395	0,397
26	28	0,324	0,323	0,373	0,375
27	46	0,303	0,302	0,345	0,344
28 ³⁾	38	0,312	0,312	0,334	0,344
	46				

Weiter interessiert die Frage, wie die in dieser Arbeit gefundenen Wärmeleitungszahlen mit den früher gemessenen übereinstimmen. Messungen an Hg-Einkristallen liegen nicht vor. Die einzige zwischen - 78 und - 190 $^{\circ}$ ausgeführte Bestimmung von λ von Gehlhoff und Neumeier⁴⁾ läßt die Anisotropie des Hg unberücksichtigt. Die λ -Werte dieser Forscher sind z. T. in Fig. 11 als Dreiecke eingetragen, stimmen aber keineswegs mit den hier gefundenen Werten überein. Schon bei - 115 $^{\circ}$ ist die von Gehlhoff und Neumeier gemessene Wärmeleitung größer als der Extremwert $\lambda_{||}$ und steigt bis - 190 $^{\circ}$ auffallend stark an, so daß λ für diese Temperatur nicht mehr eingezeichnet werden konnte ($\lambda_{-190^{\circ}}$ von Gehlhoff und Neumeier = 0,485).

14. Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz

Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz soll in der Form $L = \frac{e}{w \cdot T}$ benutzt werden. Statt der Leitfähigkeiten sind die Widerstände eingeführt, da diese unmittelbar gemessen werden.

1) Ausgeglichen.

2) Ältere Messung.

3) Bei - 187 $^{\circ}$ Reißbildung.

4) G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 21. S. 201. 1919.

Tabelle 7

Nr.	Krist. φ in °	- 76 °						- 187 °							
		t	T	$q \cdot 10^6$	$\frac{q}{T}$	w	$\frac{q}{w}$	$L \cdot 10^8$	t	T	$q \cdot 10^6$	$\frac{q}{T}$	w	$\frac{q}{w}$	$L \cdot 10^8$
23	0	-76,3	196,9	14,58	7,41	2,93	4,97	2,52	-193,0	80,3	5,31	6,61	2,46	2,16	2,68
30	0	-75,9	197,3	14,63	7,42	2,94	4,97	2,52	187,0	86,2	5,73	6,65	2,51	2,28	2,65
29	0	74,8	198,4	14,74	7,44	2,90	5,08	2,56	—	—	—	—	—	—	—
24	8	—	—	—	—	—	—	—	187,7	85,5	5,75	6,72	2,54	2,26	2,65
7	21	77,0	196,2	15,15	7,72	3,05	4,97	2,53	—	—	—	—	—	—	—
26	28	75,7	197,5	15,72	7,96	3,12	5,05	2,55	187,6	85,6	6,05	7,07	2,73	2,22	2,59
3	25	—	—	—	—	—	—	—	188,0	85,2	5,96	7,00	2,74	2,17	2,55
28	$\left\{ \begin{array}{l} -78 : 38 \\ \varphi_{-187} : 46 \end{array} \right.$	76,0	197,2	16,41	8,34	3,26	5,03	2,56	182,8	90,5	7,02	7,75	3,07	(2,29)	(2,52)
27	φ_{-46}	75,6	197,6	17,15	8,70	3,37	5,09	2,57	186,8	86,6	6,65	7,69	2,98	2,23	2,58
22	90	76,8	196,4	19,30	9,85	3,86	5,00	2,55	187,8	85,4	7,48	8,76	3,45	2,17	2,54

Tab. 7 enthält die zur Berechnung von L nötigen Meßdaten. Für die Wiedemann-Franz-Lorenzsche Zahl ergibt sich daraus folgendes:

1. Bei -76° wird L innerhalb der Meßgenauigkeit für die verschiedenen Achsenrichtungen konstant gefunden. Die einzelnen Werte weichen um 1 bis 2 Proz. voneinander ab. Eine geringe Verschiedenheit von L für die Hauptachsen ist möglicherweise vorhanden, die Meßgenauigkeit reicht aber zu ihrer Feststellung nicht aus. Der Mittelwert $L = 2,55 \cdot 10^{-8}$ fällt durchaus in den Bereich der bei anderen Metallen gefundenen Wiedemann-Franz-Lorenzschcn Zahlen.

2. Bei -187° bestehen zwischen den L -Werten der verschiedenen Achsenrichtungen Unterschiede: $L_{||}$ ist ungefähr 4 Proz. größer als L_{\perp} , während L_{45} dazwischen fällt. Diesen Unterschieden der L -Werte kann größere Zuverlässigkeit zugeschrieben werden, weil die Meßgenauigkeit bei -187° wegen geringerer Strahlungskorrektur größer ist.

Während L_{\perp} zwischen -76 und -187° praktisch unabhängig von der Temperatur erscheint, ist es auffallend, daß $L_{||}$ mit sinkender Temperatur wächst. Denn in tieferer Temperatur findet

nach Kam. Onnes ein Absinken von L statt, wie es auch nach dem Verhalten anderer Metalle zu erwarten ist. Daß dieser Abfall erst in tieferer Temperatur einsetzt, hängt mit der kleinen Debyetemperatur Θ von Hg zusammen.¹⁾ Übrigens steht das Verhalten von $L_{||}$ nicht vereinzelt da, denn auch bei Bi steigt L im höheren Temperaturgebiet mit fallender Temperatur.²⁾

Gehlhoff und Neumeier finden bei Hg mit sinkender Temperatur einen starken Anstieg von L (bei -78° den Wert $L = 3,1 \cdot 10^{-8}$, bei -193° : $L = 4,4 \cdot 10^{-8}$). Doch kann auf diese Zahlen schon deshalb kein Gewicht gelegt werden, weil die beiden Verff. λ und ρ in zwei verschiedenen Hg-gefüllten Rohren bestimmt haben. Kristallbildungen unterschiedlicher Orientierung in den Rohren würden eine Zuordnung von λ und ρ nicht gestatten.

Als wahrscheinlichstes Ergebnis meiner Messungen betrachte ich die Zahlen der Tab. 7a:

Tabelle 7a

Metall	t in $^{\circ}$	λ		$L \cdot 10^8$	
		$ $	\perp	$ $	\perp
Hg	- 77	0,341	0,264	$L_{\text{mittel}} = 2,55$	
	- 187	0,399	0,290	2,65	2,54

Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz stimmt für Hg angenähert bis zur Temperatur der flüssigen Luft.

15. Die Thermokraft $Hg_{||}$ gegen Hg_{\perp}

Durch geeignete Schaltung der Thermoelemente ergibt sich bei der Wärmeleitungsmessung die Thermokraft von Konstantan und Manganin gegen die beiden kristallographischen Hauptrichtungen $Hg_{||}$ und Hg_{\perp} , und daraus die Thermokraft der beiden Extremrichtungen gegeneinander. Da nur kleine Temperaturdifferenzen von $1-2^{\circ}$ bei der Messung verwandt wurden, bekam man ziemlich genau die Thermokraft pro Grad $e = \frac{dE}{dT}$ bei einer bestimmten Temperatur.³⁾

Das Schaltschema der Thermodrähte zeigt Fig. 12. Es wird gemessen:

1) E. Grüneisen, Verhdl. d. D. Phys. Ges. 20. S. 44. 1918; W. Meißner, Ann. d. Phys. 47. S. 1046. 1915.

2) Vgl. W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. d. PTR. 3. S. 280. 1900.

3) Dies Meßverfahren wurde bereits früher von Grüneisen und Goens angewandt, aber nicht veröffentlicht.

Tabelle 8
Thermokräfte e bei -76 und -187° von Konstantan und Manganin gegen Hg_{II} und Hg_{I} .
Das + Zeichen gilt, wenn der Strom an der warmen Lötstelle vom erst- zum zweitgenannten Metall fließt

Krist.	$\frac{R_{-76^{\circ}}}{R_0}$	Orientie- rung	$e = \frac{dE}{dT}$ bei -76° in 10^{-1} Volt/grad				$e = \frac{dE}{dT}$ bei flüssig. Luft			
			Ko/Mng		Mng/Hg		Stabtemp.	Ko/Mng		Mng/Hg
			Ko/Hg	Mng/Hg	Ko/Hg	Mng/Hg		Ko/Hg	Mng/Hg	
23	15,27	= oder \approx	296	+	4	+	- 193,0	+ 154	+ 172	+ 17,7
29	15,27		+ 297	+	4	+	—	—	—	—
30	15,27		+ 299	+	6	+	- 187,0	+ 161	+ 182	+ 19,2
24	15,36		+ 296	+	4	+	- 187,8	+ 160	+ 177	+ 17,3
4	20,20	\perp oder \sim	274	+	18,7	—	—	—	—	—
6	20,33		+ 273	+	19,4	—	—	—	—	—
22	20,33		+ 275	+	18,2	—	- 187,8	+ 160	+ 151	- 9,2

1. die Thermokraft des oberen und unteren Thermoelementes, entsprechend den

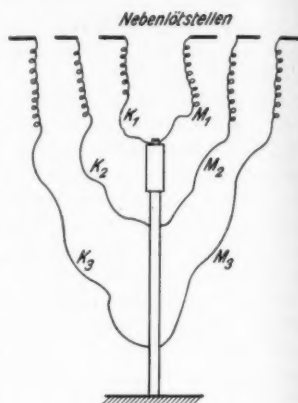


Fig. 12

Temperaturdifferenzen Stab-Bad, mit den Drähtepaaren K_1 , M_1 und K_2 , M_2 , K_3 , M_3 .

2. die Thermokraft Konstantan (Ko) gegen Hg und Manganin (Mng) gegen Hg, entsprechend der Temperaturdifferenz an den Enden der Meßstrecke, mit den Drähtepaaren K_2 , K_3 und M_2 , M_3 . Aus den erstgenannten Thermokräften findet man die entsprechenden Temperaturdifferenzen zwischen den Lötstellen durch Division mit e (Ko/Mng), wobei e für die Mitteltemperaturen $T_0 + \frac{\vartheta_1}{2}$ bzw. $T_0 + \frac{\vartheta_2}{2}$ anzusetzen ist (ϑ_1 , ϑ_2 = Temperaturerhöhung gegen das Bad im oberen oder

unteren Thermoelement); die Differenz der Thermokräfte aus 1. $\left(\frac{Ko}{Mng}\right)_{oben} - \left(\frac{Ko}{Mng}\right)_{unten}$ ergibt die Thermokraft Ko/Mng , die der Temperaturdifferenz der Thermoelemente „oben“ und „unten“ und der mittleren Stabtemperatur $T_0 + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$ entspricht. Im Falle 2. gilt e für die mittlere Stabtemperatur $T_0 + \frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$.

Tab. 8* enthält die aus den λ -Messungen entnommenen Thermokräfte e in 10^{-7} Volt von Ko und Mng gegeneinander und gegen Hg von extremer oder annähernd extremer Orientierung. Man findet aus der Tab. 8, daß die Metalle in der Spannungsreihe Ko, Hg_{\perp} , Mng, Hg_{\parallel} anzuordnen sind. Die Thermokraft Hg_{\parallel} gegen Hg_{\perp} ergibt sich also durch Subtraktion der Thermokräfte $\frac{Ko}{Hg_{\parallel}} - \frac{Ko}{Hg_{\perp}}$ oder $\frac{Mng}{Hg_{\parallel}} - \frac{Mng}{Hg_{\perp}}$. Beide Differenzen geben praktisch das Gleiche. Das Ergebnis zeigt Tab. 9; die Messungen der Tab. 8 sind darin gemittelt.

Tabelle 9

+ - Zeichen gilt, wenn der Strom an der wärmeren Lötstelle vom erst- zum zweitgenannten Metall fließt

t in °	$e = \frac{dE}{dT}$ in 10^{-7} Volt/grad				
	Ko/ Hg_{\parallel}	Ko/ Hg_{\perp}	Mng/ Hg_{\parallel}	Mng/ Hg_{\perp}	$Hg_{\perp}/Hg_{\parallel}$
- 76	+ 297	+ 274	+ 4,5	- 19	+ 23
- 187	+ 179	+ 151	+ 18	- 9	+ 27,5

Der Thermostrom fließt in der Spannungsreihe an der wärmeren Lötstelle vom Konstantan zum Manganin also auch vom Hg_{\perp} zum Hg_{\parallel} .

Die Stromrichtung ist umgekehrt wie bei Zn und Cd, bei denen der Strom an der wärmeren Lötstelle vom Zn_{\parallel} (Cd_{\parallel}) zum Zn_{\perp} (Cd_{\perp}) fließt.¹⁾ Beim Hg ist auch das Verhältnis e_{\parallel}/e_{\perp} und das der Wärmewiderstände w_{\parallel}/w_{\perp} , umgekehrt wie bei Zn und Cd²⁾, kleiner als Eins.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt. Hrn. Prof. Grüneisen bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Auch Hrn. Dr. Kneser verdanke ich manchen wertvollen Ratschlag.

1) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 37. S. 278. 1926.

2) E. Goens u. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 14. S. 164. 1932.

(Eingegangen 11. März 1932)

Elektrizitäts- und Wärmeleitung in Zink- und Cadmiumkristallen

Von E. Goens und E. Grüneisen

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und dem
Physikalischen Institut Marburg)

(Mit 1 Figur)

1. *Einleitung.* Im Tätigkeitsbericht der PTR. für das Jahr 1925¹⁾ haben wir über Messungen des Wärmeleitvermögens (W.-L. λ) von Kristallen aus Zink und Cadmium eine kurze vorläufige Mitteilung gemacht. Äußere Umstände haben die Vervollständigung und die endgültige Bearbeitung des Beobachtungsmaterials verzögert. Das Versäumte ist nunmehr nachgeholt. Während die allgemeinen Schlußfolgerungen bestehen bleiben, haben doch die damals mitgeteilten Zahlen erhebliche Korrektur erfahren.

Inzwischen sind auch von anderer Seite W.-L.-Messungen an anisotropen Metallkristallen veröffentlicht. Bridgman²⁾ hat, wohl nur zur allgemeinen Orientierung, das W.-L. von Zn-, Cd-, Bi- und Sn-Einkristallen bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Seine Werte für Zn und Cd liegen erheblich (z. B. 10 Proz.) höher, als die unsrigen, was mit der Vernachlässigung der Wärmeverluste bei Bridgman zusammenhängen mag. Kaye und Roberts³⁾ haben das W.-L. von Bi_{||} und Bi_⊥ bei 18° C gemessen. Auch sie finden bedeutend niedrigere Werte als Bridgman. — Bidwell und Lewis⁴⁾ bestimmten λ zwischen +100 und -250° C für „polykristallines“ Zink und einen Zn_⊥-Kristall. Ihre Methode scheint jedoch nur bei Zimmertemperatur einigermaßen richtige Werte zu liefern. Bezüglich der Veränderlichkeit mit der Temperatur stimmen ihre Ergebnisse auch nicht angenähert mit den unsrigen überein, ebenso wenig (für Pb) mit denen von W. Meißner oder Jaeger und Diesselhorst.

1) Ztschr. f. Instrumentenkde. **46**. S. 104. 1926.

2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **61**. S. 101. 1926.

3) G. W. C. Kaye u. J. K. Roberts, Coll. Res. Nat. Phys. Lab. **19**. S. 59. 1926; vgl. auch Proc. Roy. Soc. A. **104**. S. 98. 1923.

4) C. C. Bidwell u. E. J. Lewis, Phys. Rev. **33**. S. 249. 1929.

Es besteht also nach unserer Meinung noch ein Bedürfnis nach einwandfreien Messungen des W.-L. von Zn- und Cd-Kristallen, so daß die Mitteilung unserer Ergebnisse auch heute noch erwünscht ist.

2. Die Kristallstäbe und ihr spezifischer elektrischer Widerstand. Die untersuchten Kristallstäbchen waren aus der Schmelze von reinstem „Zn-Kahlbaum“ und „Cd-Kahlbaum“ gezogen. Es wurden nur solche Stäbe gewählt, die nahe \parallel oder \perp zur hexagonalen Achse gewachsen waren. Über einige Eigenschaften von Zn 61 und Cd 47 ist schon früher berichtet.¹⁾ Die anderen Stäbchen waren noch nicht anderweitig untersucht.

Am wichtigsten ist natürlich die Frage, wie rein und deformationsfrei die Stäbchen waren. Darüber gibt am besten der elektrische Widerstand in tiefer Temperatur Auskunft. Tab. 1

Tabelle 1

	Zn 61	Zn 100	Zn 72	Zn 101	Cd 53	Cd 47
φ	3,6°	4,9°	8,7°	79,7°	14°	84°
$r - 252,8^\circ$	0,0108	0,00875	0,00831	0,00870	0,0219	0,01916
$[r] - 252,8^\circ$	0,0069	0,0069	0,0069	0,0058	0,0218	0,01927
$r - [r]$	0,0039	0,0018 ₆	0,0014 ₁	0,0029	—	—

enthält außer dem Winkel φ zwischen Stabrichtung und Achse das beobachtete elektrische Widerstandsverhältnis $r = \frac{R_l}{R_v}$ bei $-252,8^\circ \text{ C} = 20,4^\circ \text{ K}$ und dasjenige Verhältnis $[r]$, welches das betreffende Stäbchen haben würde, wenn es völlig rein und unverfestigt wäre. Die $[r]$ sind nach späteren Messungen an Zn- und Cd-Kristallen von W. Meißner²⁾ geschätzt, die bis $1,67^\circ \text{ K}$ reichen und daher auf Grund der Matthiessenschen Regel mit hier genügender Näherung $[r]$ zu berechnen gestatten. Die Differenz $r - [r]$ gibt etwa den Bruchteil, um den der spezifische Widerstand bei 0° C bei der betreffenden Probe zu groß gefunden wird. Diese Differenzen betragen bei den Zn-Stäben wenige Promille, bei den Cd-Stäben sind sie sehr klein und wurden deshalb $= 0$ gesetzt.³⁾

1) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 26. S. 235. 1924.

2) W. Meißner, Ztschr. f. Phys. 38. S. 651. 1926.

3) Für Cd 47 fand Meißner später bei $20,4^\circ \text{ K}$ einen um 3 Proz. größeren Widerstand als wir. Daß sich diese Differenz auch in dem reduzierten $[r]$ noch bemerklich macht, scheint darauf hinzudeuten, daß nicht nur Deformation, sondern vielleicht auch eine geringe Umkristallisation den Widerstand verändert hatte.

Die geringen Restwiderstände unserer Zn- und Cd-Stäbe — auch der schon früher untersuchten¹⁾ — beweisen, daß unsere Kristalle sehr rein und wenig deformiert waren. Trotzdem sind die früher veröffentlichten¹⁾ spezifischen elektrischen Widerstände $\varrho_{||}$ und ϱ_{\perp} nicht einwandfrei, besonders deshalb, weil die Stabdurchmesser nur mit der Mikrometerschraube, nicht durch Wägung bestimmt waren. Auch die leichte Ribbildung der Zn-Kristalle längs der Basisebenen erschwert die einwandfreie Bestimmung von $\varrho_{||}$. Es ist nicht Zufall, daß ϱ_{\perp} bei verschiedenen Beobachtern besser übereinstimmt als $\varrho_{||}$.

Bei den Stäbchen der vorliegenden Arbeit haben wir die Durchmesser durch Wägung neu bestimmt und überhaupt uns bemüht, die ϱ -Werte richtigzustellen. Am sichersten dürfte $\varrho_{||}$ aus Zn 72 zu entnehmen sein, während alle Anzeichen dafür sprechen, daß Zn 61 und auch Zn 100 in Folge äußerst feiner Ribbildung zu große elektrische und thermische Widerstände ergeben haben.

Für die Aufstellung der Tabellen 7 und 8 für ideal reine, undeformierte Kristalle bedurfte es der Festsetzung entsprechender $[\varrho]$ -Werte, die bei Zn Schwierigkeiten macht. Aus Zn 72 leiten wir unter Berücksichtigung des kleinen Restwiderstandes (Tab. 1) und nach Umrechnung auf die Achsenrichtung bei 20° C ab:

$$[\varrho_{||}] = 6,04 \cdot 10^{-6};$$

aus Zn 101 entsprechend:

$$[\varrho_{\perp}] = 5,85 \cdot 10^{-6}.$$

Zum Vergleich geben wir die von anderen Autoren abgeleiteten Zahlen bei 20° C:

Bridgman ²⁾	$\varrho_{ } \cdot 10^6 = 6,06;$	$\varrho_{\perp} \cdot 10^6 = 5,83,$
L. A. Ware ³⁾	6,05;	5,78,
Tyndall und Hoyem ⁴⁾	6,16;	5,83.

Trotz der neuesten sorgfältigen Untersuchungen von Tyndall und Hoyem können wir uns nicht entschließen, den von ihnen ermittelten Wert für $\varrho_{||}$, der etwa das Mittel zwischen unserem alten und neuen Wert darstellt, als richtig anzuerkennen, weil auch ihre Versuche noch eine erhebliche Streuung zeigen und weil Bridgman, Ware und wir selbst zu einem un-

1) E. Grüneisen u. E. Goens, *Ztschr. f. Phys.* **26**. S. 250. 1924.

2) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad.* **63**. S. 367. 1929.

3) L. A. Ware, *Phys. Rev.* **35**. S. 989. 1930.

4) E. P. T. Tyndall u. A. G. Hoyem, *Phys. Rev.* **38**. S. 820. 1931.

zweifelhaft niedrigeren ϱ_{\parallel} gekommen sind, was auf Störungen nicht leicht zurückgeführt werden kann.

Wir legen daher in Tab. 7 die folgenden ϱ bei 20° C zugrunde:

$$\text{Zink: } [\varrho_{\parallel}] = 6,06 \cdot 10^{-6}; [\varrho_{\perp}] = 5,83 \cdot 10^{-6}.$$

Für unsere Cd-Stäbe erhalten wir nach Umrechnung auf die Achsenrichtungen bei 20° C:

$$[\varrho_{\parallel}] = 8,36 \cdot 10^{-6}; [\varrho_{\perp}] = 6,87 \cdot 10^{-6}.$$

Bridgman (a. a. O.) fand:

$$\varrho_{\parallel} = 8,24 \cdot 10^{-6}; \varrho_{\perp} = 6,82 \cdot 10^{-6}.$$

In Tab. 8 haben wir die von uns beobachteten $[\varrho]$ benutzt.

3. *Messung der Wärmeleitung.* Die verwendete Apparatur war dieselbe, wie sie in einer früheren Arbeit über die W.-L. regulär kristallisierender Kristalle bei tiefen Temperaturen¹⁾ beschrieben worden ist, so daß bezüglich ihrer Einrichtung und des Meßverfahrens auf die dortigen Ausführungen verwiesen werden kann.²⁾ Dagegen bedarf es noch einiger ergänzender Bemerkungen über die Messungen bei Zimmertemperatur.

Als Temperaturbad diente in diesem Falle ein größeres Dewargefäß mit Petroleum, das während der ganzen Messung

1) E. Grüneisen u. E. Goens, Ztschr. f. Phys. 44. S. 615ff. 1927 (vgl. besonders S. 618ff.). Im folgenden mit a. a. O. V bezeichnet.

2) Die von uns verwandte Methode haben W. G. Kannuluik u. T. H. Laby (Proc. Roy. Soc. 121. S. 652. 1928) beanstandet, weil wir die Wärmeverluste durch Strahlung und äußere Wärmeleitung nicht berücksichtigt hätten. Da wir die Versuche nur bei „Klebevakuum“ und nur bei Temperaturen von -180° abwärts unternahmen, betrug der Strahlungsverlust von Spule und Stab nur einige Promille bei -180°, und nicht einige Prozent, wie jene Autoren behaupten; W.-L. durch Gasreste kam nicht mehr in Betracht. Die Vernachlässigung der Wärmeverluste bei unseren Messungen in tiefer Temperatur ist also bei der angestrebten Genauigkeit von etwa 1 Proz. gerechtfertigt, wie dies a. a. O., S. 620 bemerkt ist. Daß Kannuluik und Laby für ihren Cu-Kristall bei -178° ein beträchtlich kleineres λ finden, als wir, rührt offenbar daher, daß ihr Cu durch Fremdatome oder Deformation einen beträchtlichen Zusatzwiderstand besaß. Nach ihren Angaben in Tab. 4 hat ihr Cu ein elektrisches Widerstandsverhältnis $r_{-183^{\circ}} = R_{-183^{\circ}}/R_0 = 63,3:311,6 = 0,203$, während für unser bestes Cu gilt: $r_{-183^{\circ}} = 0,180$ (Ztschr. f. Instrumentenkde., 1927, S. 236). Danach muß auch im W.-L. bei -183° eine Differenz von etwa 9 Proz. bestehen.

Wenn die Autoren ferner meinen, daß in sehr tiefer Temperatur die Kohlräuschemethode (Meißner) der des stationären Wärmestromes vorzuziehen sei, so können wir dem nicht beistimmen. Die mit Recht hervorgehobene Schwierigkeit des Unempfindlichwerdens der Thermolemente läßt sich durch die Wahl anderer Temperaturmeßgeräte umgehen (vgl. z. B. W. J. de Haas u. H. Bremmer, Comm. of Leiden, Nr. 214).

kräftig geführt wurde. Ein eintauchendes Thermometer gestattete, die Badtemperatur auf $0,01^\circ$ abzulesen. Letztere wurde etwas oberhalb der Raumtemperatur gewählt; dadurch war es möglich, sie durch passende Einregulierung einer im Bade befindlichen elektrischen Hilfsheizung über die ganze Versuchsdauer hin auf etwa $0,01-0,02^\circ$ konstant zu halten. Vor Beginn der Messungen wurde der stationäre Zustand abgewartet, bei dem die Temperaturangleichung, besonders der Nebenlötstellen, so weit vollzogen war, daß die thermoelektrischen Spannungen der Thermoelemente praktisch verschwanden.

Es ist ein Nachteil der angewandten Methode, daß mit wachsender Temperatur Heizkopf und Probestäbchen wachsende und daher nicht mehr zu vernachlässigende Wärmeverluste durch Ausstrahlung an die Wandung des vernickelten Messingzylinders erleiden.

Während die vom Heizkopf ausgestrahlte Leistung bei -190° weniger als $\frac{1}{3}$ Proz. beträgt, beläuft sie sich bei Zimmertemperatur auf 8—15 Proz., sie muß also gemessen und von der gesamten Heizleistung N abgezogen werden. Die Messung geschah in folgender Weise.

Mit Hilfe eines leichten gläsernen Gestells, das am oberen Ende einen Rost aus zwei dünnen Seidenfäden trug, wurde die Heizspule für sich allein im Innern des Messingzylinders frei schwebend gehalten, an ihrem unteren Ende war das „obere“ Thermoelement angelötet. Der Apparat wurde dann in der üblichen Weise verschlossen, evakuiert und in das konstante Petroleumbad gebracht. Es wurde nun diejenige Heizleistung ermittelt, welche in der Spule eine gewisse Temperaturerhöhung ϑ gegenüber dem Bade über einen Zeitraum von 10—15 Min. hin konstant erhielt. Da die Wärmeableitung durch die Seidenfäden und das angelötete Thermoelement (Mang./Konst.) vernachlässigt werden darf, ist dann die in der Heizspule entwickelte Leistung gleich der bei der augenblicklich herrschenden Temperaturdifferenz ϑ pro Sekunde von der Spulenoberfläche ausgestrahlten Energie + der durch die Cu-Zuleitungen etwa nach oben abfließenden Wärme. Die Summe dieser Energieverluste ist aber bei den W.-L.-Versuchen in Abzug zu bringen. Diese Messungen wurden bei den beiden von uns benutzten Heizspulen für eine Reihe von ϑ -Werten ausgeführt. Die zu erwartende lineare Beziehung zwischen ϑ und N erwies sich als gut erfüllt.

Um aus den so erhaltenen Darstellungen die Leistungskorrektur für irgendeine Messung der W.-L. bei Zimmertemperatur entnehmen zu können, mußten die jeweiligen ϑ der

Spule
messe
durch
Temp
es da
Gewic
dieser
das u
die L
gelag
gesch
Heizw
beiden
Tatsä
im H
wurde
Rech
für d
für d
U
die O
Wand
desse
gefall
vorau
für d
und V

wo N
Leistu
luste
Stab
an d

spule
wurde
lötun
hitzun
2
Forme

Spulenoberfläche bekannt sein. Es lag nahe, diese aus der gemessenen Temperaturerhöhung ϑ_1 des oberen Thermoelements durch Extrapolation auf das Stabende mit Hilfe des bekannten Temperaturgefälles im Probestab zu berechnen, jedoch bedurfte es dazu der Prüfung, ob noch innerhalb des Heizkopfes ins Gewicht fallende Temperaturdifferenzen vorhanden waren.¹⁾ Zu diesem Zwecke wurde in einer besonderen Meßreihe an Zn 72 das untere Thermoelement an die Stelle des oberen verlegt, die Lötstelle des oberen, zwischen sehr dünne Glimmerblättchen gelagert und mit Stanniol bedeckt, mit einem um die Spule V geschlungenen Seidenfaden fest an die Stanniolumhüllung der Heizwicklung gepreßt, und die Differenzen in den Angaben beider Thermoelemente bei verschiedenen Belastungen gemessen. Tatsächlich ergab sich ein geringes belastungsabhängiges Gefälle im Heizkopf (bis zu $0,22^\circ$ bei 0,05 Watt Heizleistung). Es wurde bei der Berechnung der Oberflächentemperatur mit in Rechnung gezogen, dagegen wegen seiner Geringfügigkeit auch für die andere Heizspule VI, die der Spule V völlig glich, und für die übrigen Probestäbe als gültig angenommen.

Unbedeutender ist die Korrektur, die davon herrührt, daß die Oberfläche des Stabes innerhalb der Meßlänge nach den Wänden ausstrahlt, der im Stabe fließende Wärmestrom infolgedessen nach unten hin stetig abnimmt und das Temperaturgefälle nicht mehr linear ist, wie es die einfache Formel voraussetzt. Ein diesen Vorgang berücksichtigender Ausdruck für das W.-L. λ findet sich z. B. in einer Arbeit von Barratt und Winter.²⁾ Er hat die Form:

$$\lambda = \frac{N'}{q \alpha \vartheta_1} \cdot \frac{\sin \alpha l}{\cos \alpha l - \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}},$$

wo $N' = N - \Delta N$ die am oberen Ende der Meßlänge zugeführte Leistung (elektrisch gemessene Leistung N , abzüglich der Verluste ΔN im Heizkopf und im oberhalb der Meßlänge liegenden Stabteil), q Querschnitt, l Meßlänge, ϑ_1, ϑ_2 Temperaturerhöhungen an den Lötstellen des oberen und unteren Thermoelementes,

$$\alpha = \sqrt{\frac{p h}{\lambda q}}, \quad \begin{array}{l} h \text{ Emissionsvermögen des Stabes,} \\ p \text{ Umfang des Stabes.} \end{array}$$

1) Das war besonders deshalb nicht ausgeschlossen, weil die Heizspule aus zwei Teilen bestand, die durch Schrauben zusammengepreßt wurden (vgl. Fig. 1 in a. a. O. V). Die Teilung war nötig, um beim Anlöten der Probestäbe die Isolation der Heizwicklung nicht durch Erhitzung zu gefährden.

2) T. Barratt u. R. M. Winter, Ann. d. Phys. 77. S. 1. 1925, Formel (9).

Wegen der Kleinheit von αl erhält man hieraus durch Reihenentwicklung der \sin und \cos unter Vernachlässigung der Glieder mit $(\alpha l)^4$ für einen kreiszylindrischen Stab

$$(1) \quad \lambda = \frac{l}{q} \frac{N'}{\Delta \vartheta} [1 - \gamma],$$

wo $\Delta \vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_2$,

$$\gamma = \left(\frac{\vartheta_1}{2 \Delta \vartheta} - \frac{1}{6} \right) \alpha^2 l^2.$$

Für das in α vorkommende λ genügt ein Näherungswert.

Zur Bestimmung des Emissionsvermögens h der Oberflächen wurden die Stäbe, mit Heizspule und Thermoelementen versehen, wiederum wärmeisoliert und freischwebend in der Apparatur aufgehängt, und man maß in der bereits geschilderten Weise die Gesamtausstrahlung Heizspule + Stab in Abhängigkeit von der Temperaturerhöhung gegenüber dem Bade. Nach Abzug des bekannten, von der Heizspule herrührenden Anteils erhielt man die Ausstrahlung des Stabes allein, aus der sich h berechnen läßt. Die gefundenen Werte liegen zwischen 0,80 und $1,35 \cdot 10^{-4}$ Watt cm^{-2} Grad $^{-1}$ (gegenüber $5,8 \cdot 10^{-4}$ für absolut schwarze Oberflächen). Der hieraus folgende Korrektionsfaktor $1 - \gamma$ ist in Tab. 2 nebst einigen wichtigen Stabkonstanten angegeben. Für Zn 72 und Cd 47a ist h geschätzt.

Tabelle 2

	l in cm	q in cm^2	$h \cdot 10^4$ in Watt $\text{cm}^{-2} \text{Grad}^{-1}$	$\alpha \cdot 10^2$ in cm^{-1}	$(\alpha l)^2$	$1 - \gamma$
Zn 61	5,27	0,0552	1,35	4,1	0,047	0,979
Zn 72	6,13	0,0654	(1,2)	3,7	0,051	0,979
Zn 101	4,94	0,0623	1,08	3,5	0,030	0,987
Cd 53	6,70	0,1475	0,80	3,0	0,039	0,986
Cd 47a	4,48	0,1009	(0,80)	2,9	0,017	0,992
Cd 47b	6,65	0,0914	0,80	3,0	0,040	0,985

4. *Ergebnisse der Wärmeleitungsmessungen.* In Tabellen 3a bis 3g finden sich die wichtigsten Versuchsdaten: Heizleistung N , Strahlungsverlust ΔN , Temperaturüberschuß ϑ_1 des oberen Thermoelements über die Umgebung, Temperaturfall $\Delta \vartheta$ längs der Meßstrecke, deren mittlere Temperatur t_m und das dazugehörige W.-L. λ nach Formel (1). Außerdem ist in den Tabellenköpfen noch die Nummer der Heizspule und die des benutzten „Apparates“ angegeben. Die Apparate sind ähnlich gebaut, sie unterscheiden sich wesentlich nur dadurch, daß die darin verwandten Thermoelemente Konst./Mang. etwas verschieden sind.

Tabelle 3

a) Zn 61; $\varphi = 3,6^\circ$; Heizspule V; App. V

1925	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
24. 11.	584	—	6,2	1,44 ₃	-247,3	3,86
24. 11.	584	—	6,6	1,48 ₃	-247,0	3,76
24. 11.	585	—	8,1	1,60 ₃	-245,5	3,49
26. 11.	895	—	3,0	1,78 ₄	-250,7	4,80
26. 11.	503	—	1,65	0,95 ₁	-251,6	5,04
26. 11.	896	—	3,1	1,82 ₇	-250,6	4,68
24. 11.	596 ₁₁	—	6,5	4,60 ₁	-186,4	1,23 ₀
26. 11.	420 ₁₂	—	4,0	3,21 ₂	-188,5	1,25 ₀
27. 11.	421 ₁₃	—	4,2	3,27 ₃	-180,6	1,22 ₉
2. 12.	396	51	3,32	2,69 ₀	+19,3	1,19 ₈
2. 12.	172 ₁₅	22 ₁₄	1,45	1,16 ₂	+18,1	1,20 ₀

b) Zn 100; $\varphi = 4,9^\circ$; Heizspule V; App. V

1926	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
5. 2.	560	—	0,89	0,60 ₈	-252,2	6,0 ₄
5. 2.	937	—	1,51	1,01 ₄	-251,8	6,0 ₄
9. 2.	557	—	0,88	0,60 ₄	-252,2	6,0 ₃
9. 2.	1493	—	2,46	1,71 ₁	-251,2	5,7 ₀
28. 1.	487 ₁₄	—	2,8	2,52 ₃	-181,5	1,26 ₁
28. 1.	243 ₁₆	—	1,4	1,25 ₃	-182,3	1,26 ₁
29. 1.	243 ₁₈	—	1,4	1,25 ₀	-187,4	1,27 ₁
29. 1.	583 ₁₉	—	3,3 ₅	2,98 ₆	-185,8	1,27 ₇
10. 2.	296 ₁₇	—	1,7	1,52 ₀	-190,4	1,27 ₅
13. 2.	313 ₁₈	—	1,7 ₆	1,59 ₁	-193,0	1,28 ₀

c) Zn 72; $\varphi = 8,7^\circ$; Heizspule V; App. V

1927	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
15. 6.	966	—	2,10	1,45 ₀	-251,4	(6,2 ₅) ¹⁾
17. 6.	649	—	1,40	0,97 ₈	-251,9	6,22
17. 6.	1059	—	2,35	1,64 ₈	-251,3	6,03
16. 6.	1089	—	0,89	0,78 ₂	-189,2	1,30 ₈
14. 6.	145,8	13,6	1,11	0,97 ₈	+19,6	1,24 ₈
14. 6.	88,4	8,4	0,68 ₂	0,59 ₇	+19,3	1,23 ₁

1) Messung nicht einwandfrei.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

d) Zn 101; $\varphi = 79,7^\circ$; Heizspule VI; App. IV

1925	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
13. 11.	440	—	0,98	0,72 ₇	-252,2	4,80
13. 11.	1060	—	2,4	1,81 ₀	-251,3	4,64
13. 11.	2644	—	6,5	5,07	-248,8	4,14
20. 11.	711	—	1,5	1,20 ₃	-251,9	4,69
26. 11.	438	—	0,96	0,72 ₇	-252,2	4,77
26. 11.	935	—	2,1	1,58 ₄	-251,5	4,68
26. 11.	1195	—	2,7	2,03 ₁	-251,1	4,66
16. 12.	1108	—	2,76	1,91 ₃	-251,0	4,59
16. 12.	1684	—	4,34	3,05 ₄	-250,0	4,38
16. 12.	2185	—	5,8	4,11 ₆	-249,0	4,21
13. 11.	1128	—	8,0	6,68	-184,8	1,33 ₀
21. 11.	724 ₁	—	5,1 ₅	4,27	-187,8	1,34 ₅
26. 11.	448 ₁₆	—	3,1 ₈	2,63 ₀	-189,7	1,35 ₁
27. 11.	449 ₁₆	—	3,2 ₃	2,69 ₂	-181,2	1,32 ₄
14. 11.	460 ₁₉	47 ₁₂	3,09	2,59 ₃	+19,9	1,24 ₀
23. 11.	458 ₁₇	47 ₁₅	3,11	2,60 ₃	+22,9	1,23 ₁
23. 11.	238 ₁₄	24 ₁₇	1,63	1,36 ₁	+22,0	1,23 ₀

e) Cd 53; $\varphi = 14^\circ$; Heizspule V; App. V

1926	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
26. 2.	236 ₁₇	—	0,65	0,58 ₈	-252,4	1,84
26. 2.	554 ₁₇	—	1,59	1,40 ₄	-251,9	1,80
26. 2.	2215	—	6,85	6,22	-249,1	1,62
18. 2.	423 ₁₁	—	2,3	2,11 ₅	-181,6	0,91 ₀
2. 3.	252 ₁₅	—	1,35	1,25 ₄	-191,4	0,91 ₅
2. 3.	733 ₁₀	—	3,9	3,64 ₀	-189,8	0,91 ₄
1. 3.	136 ₁₅	9 ₁₂	0,73 ₂	0,68 ₀	+ 23,1	0,84 ₀
1. 3.	333 ₁₇	22 ₁₅	1,78 ₈	1,65 ₀	+ 23,6	0,84 ₀

f) Cd 47a; $\varphi = 84^\circ$; Heizspule VI; App. III

1925	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
25. 9.	2321	—	8,8	5,96	-247,0	1,72 ₀
25. 9.	1097	—	3,9	2,61	-250,2	1,86 ₀
25. 9.	795 ₁₈	—	2,8	1,87	-250,9	1,88 ₅
28. 9.	679 ₁₆	—	3,6	2,70 ₈	-182,4	1,11 ₅
28. 9.	1131	—	6,0	4,51	-180,7	1,11 ₅

Tabelle 3 (Fortsetzung)

f) Cd 47 a; $\varphi = 84^\circ$; Heizspule VI; App. III

1925	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
1. 10.	667	54	3,33	2,57 ₉	+ 22,2	1,04 ₈
1. 10.	311 ₉	25 ₉	1,57	1,21 ₄	+ 20,8	1,03 ₇
2. 10.	164 ₇₁	13 ₅	0,84	0,64 ₅	+ 22,0	1,02 ₉
2. 10.	311 ₃₅	25 ₇	1,59	1,21 ₇	+ 22,2	1,03 ₆

g) Cd 47 b; $\varphi = 84^\circ$; Heizspule VI; App. IV

1926	$N \cdot 10^4$ in Watt	$\Delta N \cdot 10^4$ in Watt	ϑ_1 in $^\circ\text{C}$	$\Delta \vartheta$ in $^\circ\text{C}$	t_m in $^\circ\text{C}$	λ
18. 2.	296	—	1,30	1,06 ₈	- 252,0	2,02
18. 2.	147 ₄	—	0,62	0,52 ₉	- 252,4	2,05
26. 2.	521	—	2,3	1,94 ₁	- 251,5	1,95
26. 2.	2141	—	10,4	8,88	- 246,9	1,75 ₄
18. 2.	299 ₃	—	2,1	1,95 ₁	- 181,8	1,11 ₈
23. 2.	299 ₃	—	2,1	1,93 ₈	- 190,4	1,12 ₃
23. 2.	156 ₉	—	1,1	1,00 ₃	- 190,8	1,13 ₂
25. 2.	158 ₇	14 ₅	—	0,99 ₅	+ 23,3	1,04 ₉
25. 2.	237 ₄	22 ₀	—	1,49 ₆	+ 23,6	1,03 ₁

Bei jedem Stab und in jedem Temperaturgebiet wurden, wie schon bei unseren früheren Versuchen an regulären Metallen, mehrere Versuchsreihen mit verschiedenen Heizleistungen ausgeführt. Diesen entsprachen verschiedene Mitteltemperaturen des Stabes. Im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs ändert sich die W.-L. oft so stark mit der Temperatur, daß bei größerem Temperaturgefälle längs der Meßstrecke diese Änderung beachtet werden muß. Wenn man aber in erster Näherung annimmt — und das durften wir —, daß innerhalb des Temperaturintervalles der Meßstrecke λ linear von T abhängt, so läßt sich leicht zeigen, daß λ , aus der gewöhnlichen Formel berechnet, gerade für die mittlere Temperatur der Lötstellen gelten muß.¹⁾

Bei dem Kristall Zn 61 (Tab. 3a) bestand anfangs unterhalb der Meßstrecke unbemerkt ein Querriß, dadurch eine schlechte Wärmeableitung und höhere Mitteltemperatur der Meßstrecke. Am 26. 11. 25 wurde die Bruchstelle metallisch leitend überbrückt. Dadurch sank die Mitteltemperatur und

1) Hierauf weisen auch de Haas u. Bremmer, Comm. of Leiden Nr. 214d hin.

es gelang so, den starken Anstieg von λ mit der Temperatur besser als bei den anderen Stäben festzustellen. Cd 47 a und b (Tabellen 3f und 3g) sind zwei Stücke desselben Kristalls, die sich nach Länge und Querschnitt unterscheiden (Tab. 2).

Daß die Schwankungen der λ in tiefer Temperatur wesentlich durch die Veränderlichkeit des W.-L. mit der Temperatur bedingt sind, erkennt man deutlich aus Fig. 1, in der wir versucht haben, diese Veränderlichkeit graphisch darzustellen. In der Tat ordnen sich die Beobachtungspunkte den gezeichneten

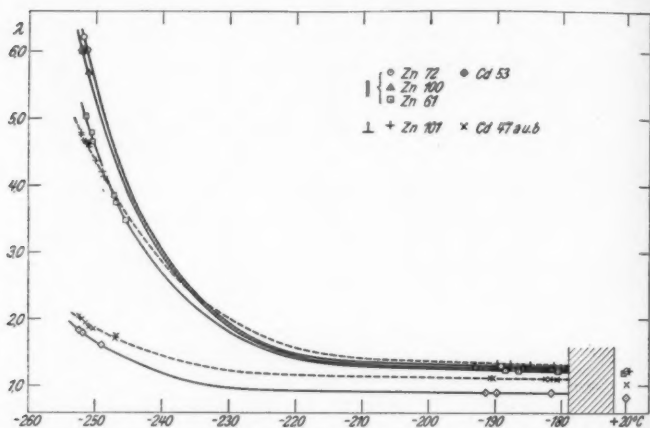


Fig. 1. Das Wärmeleitvermögen von Zn- und Cd-Kristallen
|| und \perp zur Achse

Kurven ein. Man sieht, daß die Kurven der Zn-Stäbe 61, 100 und 72, die nahe || zur Achse kristallisiert sind, ähnlich verlaufen, jedoch um so höher liegen, je kleiner der elektrische Restwiderstand (Tab. 1, $r - [r]$) ist. Der Anstieg des W.-L. ist ferner bei -250° steiler für die Richtung || zur Achse als für die \perp zur Achse. Beim Cd ist dies Ergebnis noch nicht so deutlich wie beim Zn, aber wohl nur deshalb, weil die charakteristische Temperatur von Cd niedriger liegt als die von Zn. Vermutlich wird auch für Cd, ebenso wie für Zn, bei hinreichend tiefer Temperatur $\lambda_{||} > \lambda_{\perp}$.

5. Vergleich mit dem elektrischen L.-V. Das soeben geschilderte Verhalten des W.-L. steht in eigentümlichem Gegensatz zu dem des elektrischen L.-V.s und bedingt für die Richtungen || und \perp zur hexagonalen Achse einen verschiedenen

Tabelle 4

Beobachtungen an Zink: Spez. el. Widerstand ϱ in [Ω cm]; spez. Wärme-
widerstand w in [W^{-1} cm Grad]; Wiedemann-Franz-Lorenzsche

$$\text{Größe } L = \frac{\varrho}{T w} \text{ in } [\Omega W \text{ Grad}^{-1}]$$

	t in °C	T in °K	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8$
Zn 61 $\varphi = 3,6^\circ$	+ 20	293,2	1,083	6,16	21,00	1,20	0,83 ₈	2,52
	0	273,2	1,000	5,69	—	—	—	—
	-190	83,2	0,234	1,331	16,00	1,25 ₀	0,80 ₅	2,00
	-252	21,2	0,0118 ₄	0,067 ₄	3,17 ₈	5,2 ₀	0,192 ₈	1,65
Zn 100 $\varphi = 4,9^\circ$	+ 20	293,2	1,083	6,20	—	—	—	—
	0	273,2	1,000	5,72	—	—	—	—
	-190	83,2	0,233	1,333	16,02	1,28	0,78 ₁	2,05
	-252	21,2	0,0097 ₉	0,0560	2,64 ₈	6,0 ₂	0,166	1,59
Zn 72 $\varphi = 8,7^\circ$	+ 20	293,2	1,083	6,05	20,6 ₂	1,24	0,80 ₆	2,56
	0	273,2	1,000	5,58	—	—	—	—
	-190	83,2	0,232 ₀	1,300	15,6 ₂	1,30 ₈	0,76 ₄	2,05
	-252	21,2	0,0093 ₅	0,0522	2,46 ₈	6,2 ₂	0,160	1,54
Zn 101 $\varphi = 79,7^\circ$	+ 20	293,2	1,082	5,88	20,0 ₅	1,24	0,80 ₇	2,49
	0	273,2	1,000	5,43	—	—	—	—
	-190	83,2	0,2169	1,179	14,1 ₇	1,35 ₄	0,73 ₀	1,92
	-252	21,2	0,0096 ₅	0,0524	2,47 ₈	4,7 ₇	0,21 ₀	1,18

Tabelle 5

Beobachtungen an Cadmium

	t in °C	T in °K	$r = \frac{\varrho_t}{\varrho_0}$	$\varrho \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{T} \cdot 10^9$	$\lambda = \frac{1}{w}$	w	$L \cdot 10^8$
Cd 53 $\varphi = 14^\circ$	+ 20	293,2	1,082	8,27	28,2 ₁	0,84 ₀	1,19 ₀	2,37
	0	273,2	1,000	7,65	—	—	—	—
	-190	83,2	0,2617	2,00 ₁	24,0 ₅	0,91 ₄	1,09 ₄	2,20
	-252	21,2	0,0242	0,185 ₀	8,73	1,81	0,55 ₂	1,58
Cd 47 (Mittel aus Cd 47a u. b) $\varphi = 84^\circ$	+ 20	293,2	1,081	6,89	23,5 ₁	1,036	0,96 ₄	2,44
	0	273,2	1,000	6,38	—	—	—	—
	-190	83,2	0,2556	1,63 ₃	19,5 ₂	1,12 ₀	0,88 ₈	2,21
	-252	21,2	0,0212	0,135 ₂	6,38	2,00	0,50 ₀	1,28

Abfall des Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Verhältnisses L mit sinkender Temperatur. Dies zeigt Tab. 4 für Zn, Tab. 5 für Cd. Beide sind nach dem Muster der früher (a. a. O. V) für die regulären Metalle aufgestellten Tabelle eingerichtet und sind wohl ohne weiteres verständlich. Außer λ ist der thermische spezifische Widerstand w angegeben, der für die

von uns gemessenen Stäbe, die hinreichend nahe \parallel und \perp zur hexagonalen Achse gerichtet sind, dem reziproken L.-V. gleichgesetzt werden darf, was für mittlere Richtungen nicht mehr zutrifft.

Von besonderem Interesse ist die letzte Spalte, welche zeigt, daß sich hinsichtlich des Wiedemann-Franz-Lorenz-schen Gesetzes die beiden kristallographischen Hauptrichtungen von Zn und Cd ähnlich verhalten wie zwei verschiedene reguläre Metalle. Das Verhältnis $L = \frac{\varrho}{T w}$ ist in höherer Temperatur für beide Richtungen nicht sehr verschieden, fällt aber mit sinkender Temperatur in derjenigen Richtung rascher ab, welcher eine höhere charakteristische Temperatur Θ entspricht. Das ist für beide Metalle die Richtung \perp zur Achse.¹⁾

6. *Extrapolation auf reine, unverfestigte Kristalle \parallel und \perp zur Achse.* Um zu zeigen, in welchem Maße die erhaltenen Resultate etwa durch Unreinheit oder Verfestigung der untersuchten Proben beeinflusst sein können, haben wir eine Extrapolation auf den reinen, unverfestigten Zustand und gleichzeitig die geringfügige Korrektur auf die Achsenrichtungen vorgenommen. Für den elektrischen Widerstand geschah dies in bekannter Weise²⁾ unter Voraussetzung, daß die Restwiderstände (vgl. Tab. 1) konstant sind, und unter Annahme der in 2. festgesetzten $[\varrho]_{20^\circ}$ für die Richtungen \parallel und \perp zur hexagonalen Achse. Das Ergebnis findet sich in der dritten Spalte von Tabellen 7 und 8.

Für die Extrapolation der Wärmewiderstände $[w]_{\parallel}$ und $[w]_{\perp}$ bedienten wir uns der früher³⁾ gefundenen Gesetzmäßigkeit:

$$(2) \quad w - [w] = \frac{\varrho - [\varrho]}{Z T} \quad \text{oder} \quad \Delta w = \frac{\Delta \varrho}{Z T} \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta \varrho}{\varrho} \frac{L}{Z},$$

wobei erfahrungsgemäß um -250°C herum $Z = 2,2 \cdot 10^{-8}$ gesetzt werden kann. In höherer Temperatur pflegt Z etwas größer zu sein, wir haben jedoch auch hier denselben Zahlenwert beibehalten, da die Korrekturen äußerst geringfügig werden.

Für das Material unserer Zn-Stäbe ergaben sich in den Achsenrichtungen die in Tab. 6 verzeichneten Werte des elektrischen Restwiderstandes $\Delta \varrho$, und daraus nach (2) die Δw ,

1) Vgl. E. Grüneisen u. E. Goens, *Ztschr. f. Phys.* **26**, S. 250. Tab. 1. 1924.

2) Vgl. z. B. E. Grüneisen, *Handb. d. Phys.* **13**, S. 7. 1928.

3) a. a. O. V; vgl. ferner die Tabellen in *Ztschr. f. phys. Chem.* B 1. S. 379. 1928.

Tabelle 6

	Zn 61 	Zn 100 	Zn 72 	Zn 101 ⊥
$\Delta \varrho \cdot 10^8$	0,0234	0,0121	0,0084	0,0156
- 252°	$w_{\text{beob.}}$	0,192 ₃	0,165 ₈	0,159 ₃
	Δw	0,050 ₀	0,025 ₃	0,018 ₀
	$[w]$	0,142 ₃	0,140 ₀	0,141 ₃
- 190°	$w_{\text{beob.}}$	0,800	0,781	0,765
	Δw	0,013	0,007	0,005
	$[w]$	0,787	0,774	0,760
+ 20°	$w_{\text{beob.}}$	0,833	—	0,806
	Δw	0,004	—	0,001
	$[w]$	0,829	—	0,805

Tabelle 7

Die Eigenschaften ideal reinen, undeformierten Zinks || und ⊥ zur Achse (extrapoliert)

	t in °C	T	$[\varrho] \cdot 10^8$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$[w]$	$[\lambda]$	$[L] \cdot 10^8 = \frac{[\varrho]}{T[w]} \cdot 10^8$
[Zn]	+ 20	293,2	6,05	20,63	0,805	1,24 ₃	2,56
	-190	83,2	1,29 ₃	15,50	0,760	1,31 ₀	2,04
	-252	21,2	0,044 ₀	2,07 ₅	0,141	7,0 ₀	1,47
[Zn ⊥]	+ 20	293,2	5,83	19,88	0,805	1,24 ₃	2,47
	-190	83,2	1,15 ₃	13,82	0,729	1,37 ₂	1,90
	-252	21,2	0,0366	1,72 ₃	0,177	5,6 ₃	0,97 ₅

Tabelle 8

Die Eigenschaften ideal reinen, undeformierten Cadmiums || und ⊥ zur Achse (extrapoliert)

	t in °C	T	$[\varrho] \cdot 10^8$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$[w]$	$[\lambda]$	$[L] \cdot 10^8 = \frac{[\varrho]}{T[w]} \cdot 10^8$
[Cd]	+ 20	293,2	8,36	28,5 ₁	1,20 ₄	0,83 ₁	2,37
	-190	83,2	2,02 ₄	24,3 ₃	1,10 ₇	0,90 ₃	2,20
	-252	21,2	0,188 ₁	8,87	0,55 ₃	1,80 ₂	1,60
[Cd ⊥]	+ 20	293,2	6,87	23,4 ₃	0,96 ₁	1,04 ₁	2,44
	-190	83,2	1,62 ₀	19,5 ₄	0,88 ₀	1,12 ₀	2,21
	-252	21,2	0,134 ₀	6,35	0,49 ₀	2,00 ₄	1,27

welche von den $w_{\text{beob.}}$ subtrahiert, die $[w]_{\parallel}$ und $[w]_{\perp}$ liefern. Hervorzuheben ist die gute Übereinstimmung der $[w]_{\parallel}$ bei -252°C , welche unser Extrapolationsverfahren rechtfertigt. In Tab. 7 sind die Eigenschaften ideal reiner, undeformierter Zn-Kristalle zusammengestellt, wobei den aus Zn 72 gewonnenen Zahlen das Hauptgewicht gegeben wird (vgl. wegen Ribildung 2).

Für das Material unserer Cd-Stäbe bleibt wegen der verschwindend kleinen Restwiderstände nur die Umrechnung auf die Achsenrichtungen übrig. Diese ist in Tab. 8 ausgeführt.

7. *Der Korngrößeneffekt.* Für regulär kristallisierende Metalle hat der Einkristall praktisch dasselbe W.-L. wie der Polykristall¹⁾, für nicht reguläre Metalle wie Bi und Sb hat nach Eucken und seinen Mitarbeitern der Einkristall ein größeres W.-L. als der Polykristall („Korngrößeneffekt“). Auch für Zn glaubt Bidwell²⁾ dies nachgewiesen zu haben. Wir selbst haben keine polykristallinen Proben aus Zn und Cd untersucht, können aber die Ergebnisse von Jaeger und Diesselhorst³⁾, sowie von R. Schott (Eucken)⁴⁾ zum Vergleich heranziehen. Jene finden (nach Umrechnung auf 20°C):

Zn II („rein“); (Zn_{\perp})		Cd („rein“); ($\text{Cd}_{43^{\circ}}$)	
$\rho = 6,11 \cdot 10^{-6}$	(5,83)	$7,68 \cdot 10^{-6}$	(7,7)
$w = 0,90$	(0,805)	1,08	(1,09)
$L = 2,31 \cdot 10^{-8}$	(2,47)	$2,43 \cdot 10^{-8}$	(2,41)

Der Stab Zn II war zwar polykristallin, aber die Kriställchen hatten eine ausgesprochen bevorzugte Orientierung (auch am Schliff festgestellt), so daß sich der Stab hinsichtlich seiner thermischen und elastischen Ausdehnung ($\bar{\alpha}_{16/100^{\circ}} \cdot 10^6 = 17$; $E = 13\,000 \text{ kg/mm}^2$) fast genau so verhielt wie Zn_{\perp} ⁵⁾. Die entsprechenden Werte aus Tab. 7 (für reines, undeformiertes Zn_{\perp}) sind in Klammern beigelegt. Es zeigt sich, daß im Polykristall ρ um etwa 4 Proz., w um etwa 11 Proz. größer, L also um etwa 7 Proz. kleiner ist als im Zn_{\perp} -Einkristall. Die Unterschiede in ρ und w sind z. T. sicherlich durch die geringere Reinheit und vielleicht auch den etwas löcherigen Guß des J.-D.schen Zn-Stabes zu erklären. Trotzdem bleiben

1) Vgl. a. a. O. V.

2) C. C. Bidwell, a. a. O.

3) W. Jaeger u. H. Diesselhorst, *Wiss. Abh. d. PTR.* 3. S. 269. 1900.

4) R. Schott (Eucken), *Verh. d. D. Phys. Ges.* 1916. S. 27.

5) E. Grüneisen, *Ann. d. Phys.* [4] 33. S. 33. 1910; bes. S. 55 ff.; E. Grüneisen u. E. Goens, *Ztschr. f. Phys.* 26. S. 235. 1924; bes. Tab. 3.

wenigstens 7 Proz. Differenz in w und L , die man als „Korngrößeneffekt“ ansprechen könnte.

Der Cd-Stab von J. und D. verhält sich, nach seiner thermischen und elastischen Dehnbarkeit beurteilt¹⁾ ($\bar{\alpha}_{16/100} \cdot 10^6 = 42$; $E = 5100 \text{ kg/mm}^2$), wie ein polykristalliner Stab ohne deutliche Vorzugsrichtung. Die für ihn gefundenen ρ , w und L stimmen auffallend gut mit denjenigen Werten, die ein reiner Cd-Einkristall vom Achsenwinkel $\varphi = 43^\circ$ haben würde (gekammerte Zahlen!). Hier ist also von einem Korngrößeneffekt nichts zu bemerken, obwohl die mittlere Korngröße, wie eine Messung an dem noch vorhandenen Stabe ergab, $< 0,01 \text{ mm}$ ist.

Besonders interessant ist der Vergleich mit Schotts Messungen an zwei Cd-Proben, von denen die eine „gereinigt“, die andere „Cd-Kahlbaum“ war, also wohl von etwa gleicher Güte wie unser Ausgangsmaterial. Die Stäbchen waren schwerlich Einkristalle; über die Größe der Kristallite ist nichts bekannt. Schotts Beobachtungspunkte fallen für beide Stäbe bei den Temperaturen 0 , -186 und -252°C zwischen unsere Kurven für $\text{Cd} \parallel$ und \perp . Die Änderung von λ mit T ist bei Schott sehr ähnlich wie bei unseren Einkristallen, von einem Korngrößeneffekt ist nichts zu bemerken, obwohl er in der tiefen Temperatur -252°C stärker hätte hervortreten sollen.²⁾ Entweder also fehlt der Effekt beim Cd, oder die Körner waren nicht klein genug.

Auffallend ist schließlich, daß, im Gegensatz zu Eucken und Neumann³⁾, Kaye und Roberts⁴⁾ für Bi bei 18°C keinen Korngrößeneffekt finden. Durch Berechnung erhalten sie aus den gemessenen $\lambda_{\parallel} = 0,067$; $\lambda_{\perp} = 0,093$ ein mittleres $\bar{\lambda} = 0,082$, welches mit dem von Jaeger und Diesselhorst an polykristallinem Bi gefundenen $\lambda = 0,081$ sehr gut stimmt. Dagegen geben Eucken und Neumann bei 0°C für feinkristallines Bi: $\lambda = 0,068$; für grobkristallines: $\lambda = 0,113$. Die erstgenannte Zahl läßt im Vergleich zu K. und R.s Zahlen bei 20°C einen Schluß auf Korngrößeneffekt allenfalls zu, die letztgenannte Zahl ist jedoch mit dem λ_{\perp} -Werte von K. und R. unverträglich.

1) Vgl. Fußnote 5) auf Seite 178.

2) Vgl. den Einfluß der Temperatur bei Kalkspat und Marmor, A. Eucken u. G. Kuhn, Ztschr. f. phys. Chem. **134**. S. 193. 1928; besonders Tab. 2. S. 206.

3) A. Eucken u. O. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. **111**. S. 431 1924.

4) G. W. C. Kaye u. J. K. Roberts, a. a. O.

Zusammenfassung

Zink und Cadmium zeigen in beiden Hauptrichtungen den von den regulären Metallen her bekannten beschleunigten Anstieg des Wärmeleitvermögens in tiefer Temperatur.

Beim Zink ist in höherer Temperatur $\lambda_{\perp} \geq \lambda_{\parallel}$, in tiefer $\lambda_{\perp} < \lambda_{\parallel}$; beim Cadmium ist $\lambda_{\perp} > \lambda_{\parallel}$, doch deuten die Beobachtungen an, daß unterhalb -252°C $\lambda_{\perp} < \lambda_{\parallel}$ wird.

Das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Verhältnis $L = \frac{\sigma}{T_w}$ hat bei Zimmertemperatur für beide Metalle in beiden Hauptrichtungen etwa den von der Theorie geforderten Wert. Mit sinkender Temperatur sinkt L um so rascher, je höher die Schallgeschwindigkeiten (oder Θ -Werte) in der betreffenden Kristallrichtung sind.

Das Vorhandensein des Korngrößeneffekts (Eucken) ist bisher bei Zink und Cadmium nicht mit Sicherheit festgestellt.

Der für die Messungen verbrauchte flüssige Wasserstoff (etwa 40 Liter) wurde in dem aus Mitteln der Notgemeinschaft errichteten Kältelaboratorium der PTR. (Leiter O.-R.-R. Dr. Meißner) hergestellt.

(Eingegangen 11. April 1932)

**Die Übereinstimmung der gesetzlichen
mit der thermodynamischen Temperaturskala
unterhalb 0°**

Von W. Heuse und J. Otto

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

Die gesetzliche Temperaturskala für Deutschland, die in Übereinstimmung mit den international angenommenen Vereinbarungen durch die Bekanntmachung vom 3. April 1928¹⁾ verkündet wurde, sollte grundsätzlich mit der thermodynamischen Temperaturskala übereinstimmen. Für den Temperaturbereich von 0 bis -190° ist sie definiert durch den Widerstand R_t eines reinen Platindrahtes nach der Beziehung

$$R_t/R_0 = 1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3.$$

Die Konstanten dieser Beziehung werden nach bestimmten Vorschriften gewonnen. Um stark verunreinigtes Platin auszuschließen, werden außerdem bestimmte Anforderungen an die Größe des Widerstandsverhältnisses gestellt. So muß z. B. R_t/R_0 am normalen Siedepunkt des Sauerstoffs kleiner als 0,250 sein.

Da gegen die Gültigkeit der genannten Beziehung noch Bedenken²⁾ erhoben werden, haben wir in Fortsetzung der früheren³⁾ Versuche weitere Messungen durchgeführt, um die Übereinstimmung der *gesetzlichen* mit der *thermodynamischen* Temperaturskala bei einer Reihe von Temperaturen durch Vergleich der Platinwiderstandsthermometer PTR 16 und PTR 29 mit dem Heliumgasthermometer direkt zu prüfen.

Die normale Siedetemperatur des Sauerstoffs, die bei den internationalen Vereinbarungen zu $-182,97^{\circ}$ festgesetzt wurde, stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von uns neu bestimmten Wert ($-182,963^{\circ}$) überein, so daß also hier der Anschluß als vollkommen befriedigend anzusehen ist.

1) Reichsministerialblatt 1928 Nr. 17; vgl. auch F. Henning und J. Otto, *Ztschr. f. Phys.* **49**. S. 742. 1928.

2) W. H. Keesom u. H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. Suppl. 51a, 1924; vgl. auch F. Henning, *Ztschr. f. d. ges. Kälteind.* **37**. S. 169. 1930.

3) W. Heuse u. J. Otto, *Ann. d. Phys.* [5] **9**. S. 486. 1931.

Nach Eichung an den vorgeschriebenen Fixpunkten ergaben sich für das Gebiet von 0 bis -190° für die beiden Thermometer folgende Beziehungen:

$$\text{PTR 16: } R_t/R_0 = 1 + 0,00397270 \cdot t \\ - 0,5810 \cdot 10^{-6} t^2 - 4,409 \cdot 10^{-12} (t - 100) t^3.$$

$$\text{PTR 29: } R_t/R_0 = 1 + 0,00397427 \cdot t \\ - 0,5844 \cdot 10^{-6} t^2 - 4,426 \cdot 10^{-12} (t - 100) t^3.$$

Die Ergebnisse der Vergleichung sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Spalte 2 enthält die aus den Angaben des Gasthermometers berechneten thermodynamischen Temperaturen¹⁾, Spalte 3 und 4 die gleichzeitig gemessenen Widerstandsverhältnisse $w = R_t/R_0$ der beiden Thermometer, Spalte 5

Tabelle 1

Vergleich der gesetzlichen mit der thermodynamischen Temperaturskala

Datum	$t_{\text{therm.}}$ in $^{\circ}\text{C}$	w_{16}	w_{29}	$t_{20 \text{ ges.}}$ in $^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{therm.}} - t_{\text{ges.}}$		Δt 29-16 in 0,001°
					29	16	
13. 11. 31	- 42,952	0,82803	0,82810	- 42,990	+ 0,038	+ 0,038	0
	- 42,959	0,82798	0,82805	- 43,000	+ 0,041	+ 0,041	0
2. 12. 31	- 45,250	0,81880	0,81888	- 45,274	+ 0,024	+ 0,024	0
	- 45,307	0,81858	0,81864	- 45,333	+ 0,026	0,031	+ 5
	- 45,602	0,81736	0,81744	- 45,631	+ 0,029	0,029	0
9. 11. 31	- 73,456	0,70446	0,70461	- 73,488	+ 0,032	0,027	- 5
3. 12. 31	- 78,106	0,68548	0,68563	- 78,143	+ 0,037	0,035	- 2
	- 78,112	0,68545	0,68560	- 78,150	+ 0,038	0,036	- 2
30. 11. 31	- 78,403	0,68428	0,68444	- 78,435	+ 0,032	0,027	- 5
	- 78,407	0,68425	0,68440	- 78,445	+ 0,038	0,036	- 2
	- 78,467	0,68405	0,68419	- 78,496	+ 0,029	0,031	+ 2
	- 78,472	0,68399	0,68415	- 78,506	+ 0,034	0,032	- 2
3. 12. 31	- 78,511	0,68383	0,68398	- 78,548	+ 0,037	0,037	0
9. 11. 31	- 78,707	0,68299	0,68312	- 78,759	+ 0,052	0,057	+ 5
	- 78,719	0,68296	0,68310	- 78,764	+ 0,045	0,047	+ 2
26. 11. 31	- 80,632	0,67513	0,67527	- 80,683	+ 0,051	0,053	+ 2
	- 108,861	0,55913	0,55935	- 108,887	+ 0,026	0,026	0
	- 108,870	0,55909	0,55929	- 108,901	+ 0,031	0,036	+ 5
13. 11. 31	- 128,765	0,47633	0,47659	- 128,785	+ 0,020	0,022	+ 2
	- 128,893	0,47577	0,47603	- 128,921	+ 0,028	0,030	+ 2
	- 129,081	0,47506	0,47532	- 129,088	+ 0,007	0,009	+ 2
3. 12. 31	- 129,682	0,47252	0,47279	- 129,694	+ 0,012	0,012	0
	- 129,888	0,47166	0,47194	- 129,897	+ 0,009	0,007	- 2

1) W. Heuse u. J. Otto, *Ann. d. Phys.* [5] 9. S. 486. 1931 (Fußnote S. 493).

die nach der obigen Formel errechnete „gesetzliche“ Temperatur für PTR 29, Spalte 6 und 7 die Unterschiede zwischen der „gesetzlichen“ und thermodynamischen Temperatur für beide Thermometer und Spalte 8 die Unterschiede zwischen den Temperaturangaben der beiden Thermometer in Tausendstel Graden.

Aus der Tabelle (Spalte 8) ergibt sich, daß die Übereinstimmung zwischen den durch die Interpolationsformeln festgelegten Temperaturen vorzüglich ist. Für diese beiden Thermometer verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters — PTR 29 ist seit 1913 in Gebrauch¹⁾, PTR 16 erst 1929 hergestellt²⁾ — betragen die Abweichungen nirgends mehr als 0,005°. Für sie ist demnach die „gesetzliche“ Skala sicher innerhalb 0,01° reproduzierbar. Aus den Spalten 6 und 7 ersieht man weiter, daß die thermodynamischen Temperaturen im ganzen betrachteten Temperaturbereich durchweg höher liegen. Es hat den Anschein, als ob die größte Abweichung von etwa 0,04° in der Nähe von -80° erreicht wird.

In einer weiteren Versuchsreihe hatten wir die Möglichkeit, die über 30 Jahre alten Thermometer PTR 1 und PTR 7¹⁾ mit den genannten Thermometern zu vergleichen. PTR 1 ist englischen Ursprungs, PTR 7 wurde 1901 aus Heraeuschem Platin gewickelt. In Tab. 2 sind die Vergleichsergebnisse bei zwei Temperaturen aufgeführt.

Tabelle 2
Vergleich mehrerer Thermometer

$t_{\text{therm.}}$	$t_{\text{therm.}} - t_{\text{ges.}} \text{ (in } 0,001^{\circ})$			
	PTR 16	PTR 29	PTR 7	PTR 1
-48°	+ 33	+ 33	+ 37	+ 49
-85	+ 41	+ 36	+ 43	+ 70
R_t/R_0				
bei -183°	0,246	0,246	0,252	0,255

Die Werte für PTR 16 und PTR 29 bestätigen das Ergebnis aus Tab. 1. Selbst Thermometer PTR 7, das nicht mehr ganz den gesetzlichen Vorschriften in bezug auf R_t/R_0 bei -183° genügt, ergibt keine wesentlich größeren Abweichungen gegen die thermodynamische Skala als die „ge-

1) F. Henning, Ann. d. Phys. 40. S. 635. 1913.

2) W. Heuse u. J. Otto, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 486. 1931 (Fußnote S. 493).

setzlich zulässigen“ Thermometer PTR 16 und PTR 29. Erst PTR 1, das noch mehr von den Vorschriften abweicht, ergibt bei -85° eine Abweichung von etwa $0,07^{\circ}$.

Zusammenfassung

Für Platinwiderstandsthermometer, die den international angenommenen Vorschriften entsprechen, ist die „gesetzliche“ Temperaturskala zwischen 0 und -183° innerhalb $0,01^{\circ}$ Genauigkeit reproduzierbar. Die nach der gesetzlichen Skala berechneten Temperaturen liegen für solche Thermometer im beobachteten Temperaturgebiet durchweg tiefer als die der thermodynamischen Skala, und zwar wird das Maximum der Abweichungen mit $0,04^{\circ}$ bei etwa -80° erreicht.

(Eingegangen 27. April 1932)

W.H.

ein

einige
therm
therm
suchs
stoffs
relati
legen
Über
ganz
beim
weich

wurd
lich
norm

turen
verän
gasth
schen
ständ
findli

10
8
7
5
3
2

auch

Xeno
13. S

Gasthermometrische Bestimmung einiger Fixpunkte unterhalb 0° mit Tensions- und Widerstandsthermometern. II

Von W. Heuse und J. Otto

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

(Mit 1 Figur)

Vor kurzem¹⁾ berichteten wir über neue Bestimmungen einiger Fixpunkte unterhalb 0° mit Hilfe eines Heliumgasthermometers in Verbindung mit Tensions- und Widerstandsthermometern. Mit der dort ausführlich beschriebenen Versuchsanordnung war es möglich, den Siedepunkt des Wasserstoffs und den Erstarrungspunkt des Quecksilbers mit einer relativen Genauigkeit von einigen tausendstel Graden festzulegen. Bei der Bestimmung des Sauerstoffpunktes war die Übereinstimmung der Einzelwerte mit dem Gesamtmittel nicht ganz so befriedigend wie bei den genannten Fixpunkten, beim Sublimationspunkt des Kohlendioxyds erreichten die Abweichungen noch größere Beträge (bis etwa 0,02°).

Die Versuche an den beiden zuletzt genannten Fixpunkten wurden daher wiederholt, und zwar beim CO₂ mit einem wesentlich verbesserten Thermostaten. Außerdem wurden noch die normalen Siedepunkte von Stickstoff und Kohlenoxyd gemessen.²⁾

Versuchsanordnung und Berechnungsweise der Temperaturen blieben bei den neuen Untersuchungen im Prinzip unverändert. Um jedoch noch andere Temperaturen als früher gasthermometrisch messen zu können, wurde der Vakuum-schenkel des Manometers durch einen neuen ersetzt. Die Abstände seiner Platinspitzen von der untersten im Gasraum befindlichen Spitze betragen nunmehr etwa:

1000 mm für Messungen beim Eispunkt,

862	"	"	"	in der Nähe des Hg-Erstarrungspunktes,
720	"	"	"	CO ₂ -Sublimationspunktes,
530	"	"	"	von -128°,
337	"	"	"	des O ₂ -Siedepunktes,
294	"	"	"	N ₂ - od. CO-Siedepunktes,
79	"	"	"	H ₂ -Siedepunktes.

1) W. Heuse u. J. Otto, Ann. d. Phys. [5] **9**, S. 486. 1931; vgl. auch Ann. d. Phys. [5] **2**, S. 1012. 1929.

2) Untersuchungen über den Siedepunkt und Tripelpunkt des Xenons werden an anderer Stelle veröffentlicht. Ztschr. f. techn. Phys. **13**, S. 277. 1932.

Die genauen Abstände wurden wieder wie früher von den beiden Beobachtern einzeln ermittelt, wobei die ermittelten Werte nirgends mehr als 0,01 mm voneinander abwichen.

Der bei den Messungen der Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds verwendete Thermostat besteht aus einem Vakuummantelgefäß von etwa 14 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, gefertigt aus 1 mm dickem Messingblech, in dem sich in etwa 1 cm Abstand ein zweites doppelwandiges Messinggefäß befindet. Zur Verminderung der Wärmeleitung besteht der obere Teil der inneren Wandungen beider Gefäße in einer Länge von etwa 8 cm aus Neusilber. Der zwischen den Wandungen des inneren Gefäßes befindliche Raum kann mit geringem Wasserstoffdruck gefüllt oder mit Hilfe einer Diffusionspumpe beliebig evakuiert werden. Der Innenraum des inneren Gefäßes, in dem sich das Gasthermometervolumen und die übrigen Temperaturmeßgeräte befinden, ist mit Pentan gefüllt, während der Raum zwischen den beiden doppelwandigen Gefäßen mit flüssiger Luft gefüllt werden kann. Ist nach Einfüllen der flüssigen Luft das Pentanbad auf die gewünschte Temperatur abgekühlt, dann wird der zwischen den Wandungen des inneren Gefäßes befindliche Raum evakuiert, so daß nach wenigen Minuten die Abkühlungswirkung nur noch eine sehr geringe ist. Eine Zusatzheizung und ein Turbinenrührwerk im Pentanbad sorgen für leichte Temperaturregulierung und guten Temperatenausgleich. Mit Hilfe dieses Thermostaten konnten Temperaturen bis herab zu etwa -130° beliebig lange auf ein hundertstel Grad konstant gehalten werden.

Die Herstellung des in den Tensionsthermometern verwendeten Sauerstoffs und Kohlendioxyds ist schon früher¹⁾ beschrieben worden. Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid²⁾ gewonnen und durch mehrfache fraktionierte Kondensation und Destillation gereinigt. Kohlenoxyd wurde durch Einträufeln reiner Ameisensäure in etwa 80 Proz. heiße Schwefelsäure³⁾ und darauffolgende mehrfache trockne Destillation hergestellt.

Versuchsergebnisse

A. Stickstoff

In der Tab. 1 sind die mit Stickstoff erzielten Ergebnisse zusammengestellt. Spalte 2 enthält die thermodynamischen

1) W. Heuse u. J. Otto, a. a. O.

2) E. Justi, Ann. d. Phys. [5] **10**, S. 983. 1931.

3) F. Clusius, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **3**, S. 41. 1929. Das von Hrn. Dr. Justi hergestellte Kohlenoxyd zeigte denselben Tripelpunkt-
druck, wie ihn Clusius gefunden hatte.

W. Heu

Tempe
Angab
perat
Bei al
früher
enthäl
tension
Siedet
der au

tn
Das C
77,346
Mittel
Die S
 $w = H$
PTR 2
 $- t_{\text{ther}}$
die no
 $= \Delta w$
dieser
Die M
des St

Datum	t_{tr}
1931	
10. 6.	-1
	-1
	-1
	-1
	-1
	-1

I
im L

1
2
(Tab.

Temperaturen. Man gelangt zu ihnen, indem man die aus den Angaben des Heliumgasthermometers sich ergebenden Temperaturen mit den gasthermometrischen Korrekturen¹⁾ versieht. Bei allen Berechnungen wurde als absoluter Nullpunkt der früher gewonnene Wert $-273,16^\circ$ zugrunde gelegt. Spalte 3 enthält die gleichzeitig beobachteten Drucke des Stickstoff-tensionsthermometers. Die in Spalte 4 aufgeführten normalen Siedetemperaturen des Stickstoffs t_N wurden berechnet nach der aus unseren Beobachtungen abgeleiteten Formel

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,0112(p - 760) + 5,5 \cdot 10^{-6}(p - 760)^2.$$

Das Gesamtmittel dieser Spalte beträgt $-195,814^\circ$ oder $77,346^\circ$ abs. Die Abweichungen der Einzelmessungen vom Mittel bleiben, wie Spalte 5 zeigt, durchweg innerhalb $0,001^\circ$. Die Spalten 6 und 7 enthalten die Widerstandsverhältnisse $w = R_t/R_0$ des Platinwiderstandsthermometer PTR 16 und PTR 29. Mit Hilfe des Temperaturunterschiedes $-195,814^\circ - t_{\text{therm.}} = \Delta t$ können die Werte der Spalten 6 und 7 auf die normale Siedetemperatur mit Hilfe der Beziehung²⁾ $\Delta w_{16} = \Delta w_{29} = 4,28 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta t$ reduziert werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in den Spalten 8 und 9 enthalten. Die Mittelwerte von R_t/R_0 bei der normalen Siedetemperatur des Stickstoffs betragen demnach:

$$w_{16} = 0,19000 \quad \text{und} \quad w_{29} = 0,19053.$$

Tabelle 1
Siedepunkt des Stickstoffs

Datum 1931	$t_{\text{therm.}}$ in $^\circ$	p mm Hg	t_N $p = 760$ mm in $^\circ$	Δt_N in $^\circ$	w_{16}	w_{29}	Red. auf $-195,814^\circ$	
							w_{16}	w_{29}
10. 6.	-195,824	759,0	-195,813	+0,001	0,18995	0,19048	0,18999	0,19052
	-195,830	758,6	-195,814	0	0,18994	0,19045	0,19001	0,19052
	-195,826	758,9	-195,814	0	0,18995	0,19046	0,19000	0,19051
	-195,316	805,5	-195,815	0	0,19215	0,19268	0,19002	0,19055
	-195,309	806,1	-195,814	-0,001	0,19216	0,19269	0,18999	0,19052
	-195,831	758,5	-195,814	0	0,18991	0,19047	0,18998	0,19054
	Mittel	-195,814	—	—	—	—	0,19000	0,19053

Der normale Siedepunkt des Stickstoffs ist früher sowohl im Leidener Laboratorium als auch in der Reichsanstalt ge-

1) W. Heuse u. J. Otto, a. a. O.

2) F. Henning, Temperaturmessung, Handb. d. Phys. 9. S. 582 (Tab. 16).

messen worden. Cath¹⁾ fand für ihn $-195,78^\circ$, nach Henning und Heuse²⁾ liegt er bei $-195,81^\circ$. Die Übereinstimmung dieser Werte mit der von uns gefundenen Siedetemperatur ist recht befriedigend. Sie würde noch besser sein, wenn man bei allen Berechnungen denselben Spannungskoeffizienten des Heliums benutzen würde. Cath verwendete $\beta = 0,0036614$, Henning und Heuse $\beta = 0,0036600$, während nach unseren eigenen Messungen $\beta = 0,0036606$ ist.

B. Kohlenoxyd

Die Ergebnisse der Messungen mit Kohlenoxyd sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Spalten 1—9 haben dieselbe Bedeutung wie die entsprechenden Spalten der Tab. 1.

Tabelle 2
Siedepunkt des Kohlenoxyds

Datum 1931	$t_{\text{therm.}}$ in °	p mm Hg	t_N $p = 760$ mm in °	Δt_N in °	w_{16}	w_{29}	Red. auf $-191,484^\circ$	
							w_{16}	w_{29}
16. 9.	-195,002	498,8	-191,485	-0,001	0,19344	0,19403	0,20864	0,20923
	-194,989	499,5	-191,494	-0,010	0,19344	0,19401	0,20862	0,20919
25. 9.	-191,652	745,9	-191,499	-0,015	0,20799	0,20852	0,20872	0,20925
	-191,651	745,6	-191,495	-0,011	0,20797	0,20850	0,20869	0,20922
	-191,643	746,3	-191,494	-0,010	0,20803	0,20855	0,20872	0,20924
	-191,455	762,5	-191,482	+0,002	0,20879	0,20938	0,20866	0,20925
	-191,478	759,3	-191,470	+0,014	0,20867	0,20928	0,20864	0,20925
12. 10.	-191,488	759,1	-191,478	+0,006	0,20864	0,20925	0,20866	0,20927
	-191,411	765,3	-191,468	+0,016	0,20897	0,20952	0,20865	0,20920
	-191,505	757,6	-191,479	+0,005	0,20862	0,20914	0,20871	0,20923
	-191,523	756,0	-191,480	+0,004	0,20851	0,20906	0,20868	0,20923
	-191,538	755,1	-191,485	-0,001	0,20845	0,20900	0,20868	0,20923
Mittel			-191,484	—	—	—	0,20867	0,20923

Die Berechnung der normalen Siedetemperatur aus den Angaben des Tensionsthermometers (Spalte 4) erfolgte mit Hilfe der Formel

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,0108(p - 760) + 1,03 \cdot 10^{-5}(p - 760)^2.$$

Das Gesamtmittel der Spalte 4 beträgt $-191,484^\circ$ oder $81,676^\circ$ abs. Der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels ist $\pm 0,002^\circ$. Die Reduktion der Widerstandsthermometer auf die normale Siedetemperatur wurde mittels der Beziehung

$$\Delta w_{16} = \Delta w_{29} = 4,32 \cdot 10^{-3} \Delta t$$

durchgeführt.

1) P. G. Cath, Comm. Leiden 152. 1918.

2) F. Henning u. W. Heuse, Ztschr. f. Physik 23. S. 105. 1924.

Als Gesamtmittel der Widerstandsverhältnisse bei der normalen Siedetemperatur des Kohlenoxyds ergeben sich die Werte:

$$w_{16} = 0,20867; \quad w_{20} = 0,20923.$$

Die alten Messungen von Olszewski¹⁾ und Baly und Donnan²⁾, welche für die normalen Siedepunkte von Kohlenoxyd 83° abs. bzw. 81,8° abs. fanden, sind für einen Vergleich nicht geeignet, da sowohl deren Temperaturangaben nicht genügend gestützt sind, als auch eine gleichwertige Reinheit der untersuchten Gase nicht verbürgt ist. Auch die neueren Messungen von Clusius und Teske³⁾ können für eine Vergleichung beim normalen Siedepunkt nicht herangezogen werden, da deren Dampfdruckmessungen nur von etwa 20—624,18 mm Hg (79,97° abs.) ausgedehnt worden sind. Die Extrapolation dieser Werte ergab bei 760 mm Hg —191,47° (81,62° abs.). Die neuesten Beobachtungen von Verschoyle⁴⁾ und Crommelin, Bijleveld und Brown⁵⁾ umfassen jedoch auch den normalen Siededruck. Sie sind zusammen mit unseren Werten in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Normale Siedetemp.	Art der Temperatur-Messung
Verschoyle	— 191,47°	} Widerstandsthermometer unter Zugrundelegung der Leidener Skala ($T_0 = 273,09^\circ$ abs.) Heliumgasthermometer ($T_0 = 273,16^\circ$ abs.)
Crommelin, Bijleveld u. Brown	— 191,475°	
Heuse u. Otto	— 191,484°	

Die Übereinstimmung, die hiernach anscheinend sehr gut ist, wird schlechter, wenn wir die unter Benutzung der Leidener Skala erzielten Ergebnisse auf die von uns verwendete Temperaturskala umrechnen. Die Temperaturen nach der Leidener Skala erniedrigen sich dann in der Nähe von —190° um etwa 0,05°. Aus der Fig. 1, auf der alle zwischen 400 und 820 mm Hg beobachteten Dampfdrucke des CO⁶⁾ aufgetragen

1) K. Olszewski, Compt. rend. **99**. S. 706. 1884.

2) E. C. C. Baly u. J. S. Donnan, Journ. Chem. Soc. **81**. S. 907. 1902.

3) K. Clusius u. W. Teske, Ztschr. f. phys. Chem. (B) **6**. S. 135. 1929.

4) T. T. H. Verschoyle, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **230**. S. 189. 1931.

5) C. A. Crommelin, W. J. Bijleveld u. E. G. Brown, Proc. Amsterdam **34**, S. 1314. 1931; vgl. auch Comm. Leiden 217b.

6) Sämtliche Temperaturen wurden auf die Skala der Reichsanstalt ($T_0 = 273,16^\circ$ abs.) umgerechnet.

sind, sieht man weiter, daß die Abweichungen zwischen den Werten der verschiedenen Beobachter überall nur wenige hundertstel Grade betragen.

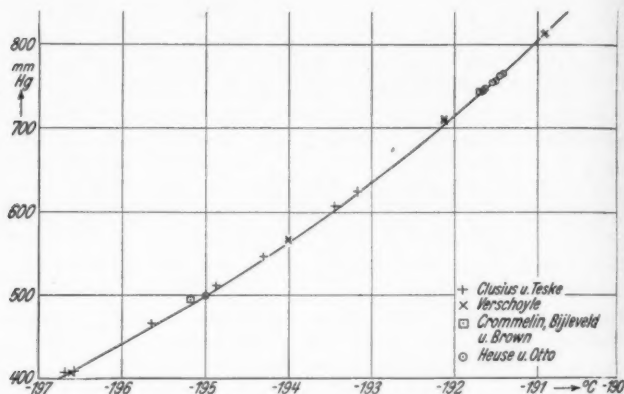


Fig. 1. Dampfdrucke des Kohlenoxyds

C. Sauerstoff

Die Meßreihen aus dem Jahre 1930¹⁾ ergaben als normalen Siedepunkt des Sauerstoffs $-182,962^{\circ} \pm 0,010^{\circ}$. Die neuen Beobachtungen, die in der Tab. 3 zusammengestellt sind, liefern als Mittelwert $t_N = -182,965^{\circ}$ oder $90,195^{\circ}$ abs. Das Gesamtmittel aller in den Jahren 1930 und 1931 beobachteten Siedepunkte ist $-182,963^{\circ}$. Die Abweichungen Δt_N in Spalte 5 beziehen sich auf dieses Gesamtmittel. Wie früher wurde die Reduktionsformel

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,0126(p - 760) + 6,5 \cdot 10^{-6}(p - 760)^2$$

benutzt.

Das Gesamtmittel der auf $-182,963$ reduzierten Werte von w_{29} bleibt unverändert 0,24603, dagegen ergibt sich für das Gesamtmittel der reduzierten w_{16} -Werte 0,24559 gegenüber früher 0,24563.

Die Übereinstimmung des neu bestimmten normalen Sauerstoffsiedepunktes mit dem international angenommenen Wert $-182,97^{\circ}$ ist vollkommen befriedigend; auch weichen die früheren Beobachtungen der Reichanstalt und die des Leidener

1) W. Heuse u. J. Otto, a. a. O.

Tabelle 3
Siedepunkt des Sauerstoffs

Datum 1931	$t_{\text{therm.}}$	p mm Hg	t_N $p=760\text{ mm}$ in °	Δt_N	w_{16}	w_{29}	Red. auf $-182,963^\circ$	
							w_{16}	w_{29}
19. 5.	-183,476	719,5	-182,956	+0,007	0,24336	0,24379	0,24558	0,24601
	-183,462	721,2	-182,963	0	0,24343	0,24386	0,24559	0,24602
	-183,008	756,4	-182,963	0	0,24541	0,24582	0,24560	0,24601
	-183,017	756,0	-182,967	-0,004	0,24536	0,24578	0,24559	0,24601
17. 10.	-182,966	759,8	-182,963	0	0,24556	0,24601	0,24557	0,24602
	-183,014	765,5	-182,970	-0,007	0,24538	0,24584	0,24560	0,24606
22. 10.	-183,088	750,2	-182,966	-0,003	0,24507	0,24553	0,24561	0,24607
	-183,076	751,5	-182,970	-0,007	0,24512	0,24558	0,24561	0,24607
Mittel			-182,965	—	—	—	0,24559	0,24603

Laboratoriums¹⁾ unter Berücksichtigung der bei ihnen verwendeten verschiedenen Spannungskoeffizienten nicht wesentlich von dem neuen Wert ab.

D. Kohlendioxyd

Die im Jahre 1930 ausgeführten Meßreihen über die normale Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds hatten als Gesamtmittel $t_N = -78,483^\circ$ ergeben, wobei die Einzelwerte bis zu $0,03^\circ$ vom Gesamtmittel abwichen. Mit Hilfe des neuen Thermostaten konnte die Genauigkeit und damit die Übereinstimmung der Einzelwerte wesentlich verbessert werden. Die Ergebnisse der neuen Meßreihen sind in der Tab. 4 mitgeteilt.

Tabelle 4
Sublimationspunkt des Kohlendioxyds

Datum 1931	$t_{\text{therm.}}$ in °	p mm Hg	t_N $p=760\text{ mm}$ in °	Δt_N in °	w_{16}	w_{29}	Red. auf $-78,471^\circ$	
							w_{16}	w_{29}
30. 11.	-78,475	759,4	-78,465	+0,006	0,68399	0,68415	0,68401	0,68417
	-78,470	760,0	-78,470	+0,001	0,68405	0,68419	0,68405	0,68419
	-78,406	746,3	-78,475	-0,004	0,68428	0,68444	0,68401	0,68417
	-78,410	763,9	-78,472	-0,001	0,68425	0,68440	0,68400	0,68415
3. 12.	-78,109	783,3	-78,475	-0,004	0,68548	0,68563	0,68400	0,68415
	-78,113	782,5	-78,468	+0,003	0,68545	0,68560	0,68399	0,68414
	-78,514	757,5	-78,474	-0,003	0,68383	0,68398	0,68401	0,68416
Mittel			-78,471	—	—	—	0,68401	0,68416

1) Vgl. W. Heuse u. J. Otto, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 488. 1931.

Die Berechnung der normalen Sublimationstemperatur t_N erfolgte wie früher mit Hilfe der Formel

$$t_N = t_{\text{therm.}} - 0,01595(p - 760) + 11 \cdot 10^{-6}(p - 760)^2.$$

Als Gesamtmittel der normalen Sublimationstemperatur (Spalte 4) ergab sich: $t_N = -78,471^\circ$ oder $194,689^\circ$ abs. Der wahrscheinliche Fehler des Gesamtmittels ist $\pm 0,001^\circ$.

Die Reduktion der Widerstandsthermometer wurde ausgeführt mit Hilfe der Formel: $\Delta w_{16} = \Delta w_{29} = 4,08 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta t$.

Die Gesamtmittel der w -Werte bei $-78,471^\circ$ betragen demnach:

$$w_{16} = 0,68401; \quad w_{29} = 0,68416.$$

Gegenüber den früher von Henning¹⁾ bzw. Keyes und seinen Mitarbeitern²⁾ gemessenen Sublimationstemperaturen liegt der neu gefundene Wert um 0,04 bzw. 0,06 höher.

Zusammenfassung

Mit dem Heliumgasthermometer wurden in Verbindung mit Platinwiderstandsthermometern die Dampfdruckkurven einiger Gase in der Nähe von Atmosphärendruck beobachtet und daraus die normalen Siedetemperaturen (760 mm Hg) interpoliert. Es ergaben sich in der thermodynamischen Temperaturskala folgende Werte:

Normaler Siedepunkt des Stickstoffs	-195,814°
" " " Kohlenoxyds	-191,484°
" " " Sauerstoffs	-182,963°
Normale Sublimationstemperatur des Kohlendioxyds	-78,471°

1) F. Henning, *Ann. d. Phys.* **43**, S. 282. 1914.

2) F. G. Keyes, B. Townshend u. H. Young, *Journ. Math. and Phys. Mass. Inst. of Techn.* **1**, S. 243. 1922.

(Eingegangen 27. April 1932)

Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. V

Über ein Verfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern

Von A. Völkl.¹⁾

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

(Mit 11 Figuren)

Es wird ein Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern beschrieben, das im besonderen für solche Stoffe wertvoll sein wird, die nur als feinkörnige Pulver der Messung zugänglich sind. Die Zuverlässigkeit dieses Meßverfahrens wurde durch Messungen an kristallinem Kupferoxydul (als elektronischem Leiter) und Silberchlorid (als elektrolytischem Leiter) erprobt. Das Verfahren dürfte zur Lösung mancher Fragen über die Natur der elektrischen Leitung in Halbleitern geeignet sein.

Inhalt: § 1. Bisherige Verfahren zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern. Grundsätzliches über das hier angewandte Verfahren. — § 2. Theorie des Verfahrens. — § 3. Versuchsanordnung und Meßverfahren. — § 4. Formeln. Zur experimentellen Prüfung der Theorie. — § 5. Messungen an kristallinem Kupferoxydul. — § 6. Messungen an Silberchlorid. — § 7. Zusammenfassung.

§ 1. Bisherige Verfahren

zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Pulvern. Grundsätzliches über das hier angewandte Verfahren

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit Hilfe von Strom- und Spannungsmessungen am Einkristall sind naturgemäß am einwandfreiesten und zuverlässigsten und daher auch immer soweit als möglich anzustreben. Aber von vielen Stoffen lassen sich vorläufig weder Einkristalle züchten, noch kommen sie in natürlichen größeren Kristallen vor. Zudem sind natürlich vorkommende Kristalle meist durch Einlagerung fremder Stoffe verunreinigt und deshalb zu Leitfähigkeitsmessungen mehr oder minder ungeeignet; nach den neuesten Anschauungen über die Art der Leitung in vielen Halbleitern²⁾ dürfte solchen Verunreinigungen eine noch weit größere Be-

1) Erlanger Dissertation.

2) B. Gudden, Über die Elektrizitätsleitung in Halbleitern. Erlanger Ber. 62. S. 301. 1930.

deutung für die Größe des Leitvermögens zukommen, als man bisher allgemein annahm. In all den Fällen, wo Einkristalle nicht zur Verfügung stehen, wird man somit darauf angewiesen sein, die betreffenden Stoffe auf chemischem Wege in genügendem Reinheitsgrad darzustellen und die Leitfähigkeitsmessungen an den erhaltenen, meist sehr feinkristallinen Pulvern vorzunehmen.

Allen bisherigen Verfahren zur Messung der Leitfähigkeit von Pulvern gemeinsam ist die Verwendung von Pastillen, die aus der zu untersuchenden Substanz durch Pressung oder Zusammenschmelzung hergestellt werden. An ihnen wird mit Hilfe von Gleich- oder Wechselstrommessungen die Leitfähigkeit ermittelt.^{1) 2)} Aber eine ganze Reihe von Fehlerquellen kann den wahren Wert bis zur völligen Unbrauchbarkeit verändern, so daß selbst Abweichungen um Größenordnungen vorkommen. An solchen Fehlerquellen wollen wir hier nur nennen:

1. Oberflächenschichten an den einzelnen Kristallkörnchen, die, je nachdem sie besser oder schlechter leiten als der zu untersuchende Stoff, die spezifische Leitfähigkeit desselben scheinbar vergrößern bzw. herabsetzen;

2. die lockere Auffüllung der Pastille, die mehr oder weniger unsichere Verhältnisse dadurch bedingt, daß der wahre Querschnitt der Leitungsbahn nicht ermittelt werden kann („Siebwiderstände“).

Die genannten Fehlerquellen machen sich bald mehr, bald weniger bemerkbar, besonders stark treten sie offenbar bei solchen Stoffen in Erscheinung, die sich nicht zu zusammenhängenden Pastillen schmelzen oder pressen lassen (wie z. B. die meisten Metalloxyde). Bei solchen Substanzen wurden die Leitfähigkeitsmessungen bisher in der Weise vorgenommen, daß die Pastille mit Hilfe besonderer Vorrichtungen durch starken Druck zusammengehalten wurde.³⁾ Gegen die Zulässigkeit solcher Meßverfahren sind mehrfach Bedenken erhoben worden und es erscheint in der Tat sehr fraglich, ob Übergangswiderstände und Einfluß der lockeren Auffüllung auf die Messungen auch nur annähernd berücksichtigt werden können. Jedenfalls sind die so gewonnenen Ergebnisse nicht zuverlässig.

1) E. Friederich, *Ztschr. f. Phys.* **31**, S. 813. 1925; sowie mehrere Arbeiten von E. Friederich u. L. Sittig in der *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem.* 1925.

2) F. Streintz, *Ann. d. Phys.* **3**, S. 1. 1900; **9**, S. 854. 1902.

3) Vgl. z. B. F. Streintz, a. a. O.

A. V.

von
nach
bei e
von c
aller
fähig
(vgl.

Stoff
Misch
Schw
länge
wie
des
Stoff
wie

Theor
ihrer
1927
Erlan
Wag
gegeg

grun
und
chen
fähig
homo
 $j^2 =$
berec
der
Mess
stim
konst
opera

(1)

amt,

Able

heite

Das von uns in Fortführung einer hiesigen Dissertation von H. Kühlewein¹⁾ angewandte Verfahren ist seiner Art nach von den genannten Fehlern frei. Es läßt sich sowohl bei elektrolytischen wie elektronischen Halbleitern, unabhängig von deren Formfähigkeit, anwenden. Seine Anwendbarkeit ist allerdings vorläufig auf solche Stoffe beschränkt, deren Leitfähigkeit zwischen etwa 10^{-4} und $3 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegt (vgl. aber § 7).

Das Verfahren besteht darin, daß der zu untersuchende Stoff mit einem guten Isolator vermischt wird und diese Mischung als Dielektrikum eines Kondensators in einem Schwingungskreise dient. Aus den bei verschiedenen Wellenlängen gemessenen Dämpfungen des Kreises läßt sich dann, wie noch des genaueren erörtert werden wird, die Leitfähigkeit des betreffenden Stoffes ermitteln. Bei Verwendung reiner Stoffe liefert das Verfahren durchaus einwandfreie Ergebnisse, wie aus den ausgeführten Messungen hervorgeht.

§ 2. Theorie des Verfahrens

Das Verfahren stützt sich auf eine von K. W. Wagner stammende Theorie der dielektrischen Nachwirkung.²⁾ Auf die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe Leitfähigkeitsmessungen auszuführen, hat B. Gudden schon 1927 hingewiesen (Sitzung des Gauvereins Bayern d. D. Phys. Ges. in Erlangen am 26. Mai 1927).³⁾ Im folgenden soll der Gedankengang der Wagnerschen Arbeit in aller Kürze, soweit es nötig erscheint, wiedergegeben werden.

K. W. Wagner legt seiner Theorie ein „Modelldielektrikum“ zugrunde, das aus einer Grundsubstanz (von der Dielektrizitätskonstanten ϵ_2 und der elektrischen Leitfähigkeit κ_2) besteht, in die gleich große Kügelchen aus einem Stoff mit der Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und der Leitfähigkeit κ_1 eingelagert sind. Es wird die Störung eines ursprünglich homogenen elektrischen Wechselfeldes $\mathcal{E} = E_0 e^{j\omega t}$ (ω Kreisfrequenz, $j^2 = -1$), die durch die eingelagerten Kügelchen hervorgerufen wird, berechnet, und zwar unter der Annahme, daß die Wechselwirkungen der Kügelchen vernachlässigt werden können. Auf Grund elektrischer Messungen wird man dem betrachteten „Modelldielektrikum“ eine bestimmte scheinbare Leitfähigkeit κ' und eine scheinbare Dielektrizitätskonstante ϵ' zuschreiben und dementsprechend einen Leitfähigkeitsoperator $A' = \kappa' + j\omega \cdot \epsilon'$.⁴⁾ Für letzteren findet K. W. Wagner⁵⁾:

$$(1) \quad A' = A_2 \cdot \frac{2A_2 + A_1 - 2p \cdot (A_2 - A_1)}{2A_2 + A_1 + p \cdot (A_2 - A_1)}$$

1) H. Kühlewein, Erlanger Ber. 58/59. S. 387. 1926/27.

2) K. W. Wagner, Mitteilungen aus d. Telegraphentechn. Reichsamte, VIII, S. 187.

3) Vgl. auch H. Kühlewein, a. a. O., wo ein Teil der folgenden Ableitungen schon angegeben ist.

4) Sämtliche Größen sind hier und im folgenden in praktischen Einheiten ausgedrückt (vgl. R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre).

5) K. W. Wagner, a. a. O. S. 191.

dabei bedeutet p das Verhältnis des Gesamtvolumens der kleinen Kugeln zu dem (vom Modelldielektrikum) insgesamt eingenommenen Raum.

Für den Fall einer nichtleitenden Grundsubstanz ($\kappa_2 = 0$) erhält man

$$A' = j \omega \epsilon_2 \cdot \left(\frac{q + x^2 (q \epsilon_1 + 2 \epsilon_2) (\epsilon_1 + r \epsilon_2)}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2} - j \frac{s \epsilon_2 x}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2} \right),$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$q = \frac{1 + 2p}{1 - p}, \quad r = \frac{2 + p}{1 - p} = q + 1, \quad s = \frac{9p}{(1 - p)^2}, \quad x = \frac{\omega}{\pi}.$$

Die zur Strömung $i = A' \mathfrak{E}$ gehörige dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D} = \frac{i}{j \omega}$ wird bei einem Wechselfeld $\mathfrak{E} = E_0 \sin \omega t$:

$$\mathfrak{D} = \epsilon_2 E_0 \cdot \left(\frac{q + x^2 (q \epsilon_1 + 2 \epsilon_2) (\epsilon_1 + r \epsilon_2)}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2} \sin \omega t - \frac{s \epsilon_2 x}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2} \cos \omega t \right).$$

Für den dielektrischen Verlustwinkel δ folgt daraus

$$(I') \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{s \epsilon_2 x}{q + x^2 (q \epsilon_1 + 2 \epsilon_2) (\epsilon_1 + r \epsilon_2)}.$$

Entsprechend ergibt sich für die, durch die dielektrische Nachwirkung hervorgerufene relative Kapazitätszunahme

$$(II') \quad \frac{\Delta C}{C} = t \cdot \frac{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2) (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2},$$

wobei $t = \frac{3p}{1 - p} = q - 1$ gesetzt ist.

Anwendung

Denken wir uns zwei völlig gleichbeschaffene, aber sonst beliebige Kondensatoren, von denen der eine (A) mit der reinen Grundsubstanz, der andere (B) mit dem oben betrachteten „gemischten“ Dielektrikum gefüllt sei. Wird in einem Schwingungskreis, der auf einen Sendekreis von der Frequenz ω abgestimmt und lose mit ihm gekoppelt ist, an Stelle des einen Kondensators der andere eingeschaltet, so tritt eine Verstimmung ein. Die Ersetzung des Kondensators A (mit der Kapazität C_v) durch den Kondensator B bewirkt gemäß Gl. (II') eine Kapazitätszunahme von der Größe

$$(II) \quad \Delta C = t C_v \cdot \frac{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2) (\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 + x^2 (\epsilon_1 + r \epsilon_2)^2}.$$

Außerdem hat diese Vertauschung auch noch eine Dämpfungszunahme ϑ des Resonanzkreises zur Folge. Der Kondensator B mit dem Verlustwinkel δ läßt sich nach der Ersatzschaltung ersetzen durch den verlustfreien Kondensator A mit der Kapazität C_v und einen parallel geschalteten Widerstand w_p . Nun besteht folgender Zusammenhang zwischen Verlustwinkel, Frequenz usw. (vgl. Rein-Wirtz, Radiotelegr. Prakt., bzw. H. Kühlewein, a. a. O., S. 391):

$$(2) \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega C_v w_p}.$$

Da die Dämpfung (nach Voraussetzung!) klein ist, gilt (Rein-Wirtz):

$$\vartheta = \pi \cdot \sin \delta' \sim \pi \operatorname{tg} \delta', \quad \text{wobei } \operatorname{tg} \delta' = \frac{1}{\omega C' w_p},$$

wenn C' die Gesamtkapazität des Resonanzkreises bedeutet, zu der w_p parallel liege. Also ist $w_p = \frac{1}{\omega C' \operatorname{tg} \delta} = \frac{\pi}{\omega C' \vartheta}$.

Durch Einsetzen in Gl. (2) folgt $\operatorname{tg} \delta = \frac{C' \vartheta}{C_v \pi}$ und da $C' \sim C_r$ (C_r Gesamtkapazität des Resonanzkreises bei Resonanz) gesetzt werden kann, ergibt sich

$$\vartheta = \frac{C_v \pi}{C_r} \cdot \operatorname{tg} \delta.$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (I') folgt somit

$$(I) \quad C_r \vartheta = s \pi \varepsilon_2 C_r \cdot \frac{x}{q + x^2 \cdot (q \varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) (\varepsilon_1 + r \varepsilon_2)}.$$

Die beiden Gleichungen (I) und (II) liefern uns die Größen $C_r \vartheta$ und ΔC in ihrer Abhängigkeit von den einzelnen Materialkonstanten, vom Prozentsatz p und insbesondere in ihrer Abhängigkeit von (ω/x) .

Betrachtet man in (I) $C_r \vartheta$ als Funktion von x , so erhält man eine Beziehung von der Form $C_r \vartheta = y = a \cdot \frac{x}{b + d x^2}$.

Diese Funktion besitzt ein Maximum an der Stelle

$$x_{\max} = \sqrt{\frac{b}{d}},$$

der zugehörige Funktionswert y_{\max} ist

$$y_{\max} = \frac{a}{2 \sqrt{b \cdot d}}.$$

(Infolge seiner Bedeutung kann x nur positive Werte annehmen, so daß wir hier wie im folgenden immer nur den positiven Funktionszweig zu betrachten haben.)

Unter Berücksichtigung der aus (I) sich ergebenden Werte für a , b und d erhalten wir folgende Beziehungen:

$$(A) \quad x_{\max} \cdot \sqrt{(\varepsilon_1 + 2 q^{-1} \varepsilon_2) (\varepsilon_1 + r \varepsilon_2)} = 1,$$

$$(A') \quad (C_r \vartheta)_{\max} = \frac{s \pi \varepsilon_2 C_v}{2 \sqrt{q (q \varepsilon_1 + 2 \varepsilon_2) (\varepsilon_1 + r \varepsilon_2)}}.$$

Grundzüge des Meßverfahrens

Unser Verfahren zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Pulvern besteht darin, an einem, dem betrachteten gemischten Dielektrikum möglichst getreu nachgebildeten „künstlichen“ Dielektrikum elektrische Messungen vorzunehmen, um aus den Ergebnissen derselben auf die Leitfähigkeit des eingebetteten Stoffes zu schließen.

Wir untersuchen das Verhalten zweier Versuchskondensatoren, von denen der eine mit einem möglichst vollkommenen Isolator, der andere mit einer Mischung aus diesem und dem zu messenden (gepulverten) Stoff gefüllt ist, in einem elektrischen Schwingungskreis. Um die Abhängigkeit der (bei der

Ersetzung des einen durch den anderen Kondensator auftretenden) zusätzlichen Dämpfung (bzw. $C_r \vartheta$) und der Kapazitätsverschiebung (ΔC) von x festzustellen, muß $x = \left(\frac{\omega}{x}\right)$ während der Messung durch Veränderung von ω (also der benutzten Wellenlänge λ) bzw. der spezifischen Leitfähigkeit x (durch Änderung der Temperatur) möglichst weitgehend verändert werden. Aus dem möglicherweise beobachtbaren Maximum läßt sich dann nach (A) die gesuchte Leitfähigkeit berechnen.

Wegen der, bei den Berechnungen benutzten Formeln, Auswertung der erhaltenen Kurven usw. vgl. § 4.

§ 3. Versuchsanordnung und Meßverfahren

Fig. 1 gibt die bei den Messungen benutzte Versuchsanordnung wieder, die eine Fortbildung der Kühleweinschen darstellt.

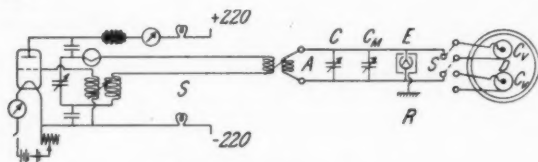


Fig. 1. Versuchsanordnung.

- | | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| S Sendekreis (TKD ST 12-Senderöhre) | E Elektrometer |
| R Resonanzkreis | S Umschalter |
| A auswechselbare Ankopplungsspule | C_r Versuchskondensatoren |
| C Drehkondensator | D Dewargefäß |
| C_M Meßkondensator | |

Der Sendekreis war mittels Wellenmesser geeicht und gestattete Wellenlängen zwischen annähernd 100 und 10000 m einzustellen.

Als *Meßkondensator* diente ein Kreisplattenkondensator mit horizontal liegenden Platten. Der Plattenabstand konnte mittels einer Mikrometerschraube verstellt und auf 0,005 mm abgelesen werden. Die beiden Messingplatten hatten einen Durchmesser von 10 cm und waren 4 mm dick. Die Eichkurve des Kondensators wurde mit Hilfe der erweiterten Kirchhoffschen Formel¹⁾ berechnet. Der Plattenabstand wurde zwischen etwa 1–10 mm verändert. Nach der Eich-

1) Vgl. F. Kohlrausch, *Lehrb. d. prakt. Phys.*

kurve betrug die Ablesegenauigkeit im benutzten Bereich rund 1 Proz. der gemessenen Absolutwerte.

Die Messung der Spannung an den Kondensatoren erfolgte mit einem Wulfschen Zweifadenelektrometer. Die Spannung lag zwischen Fäden und Innenkäfig, bei geerdetem Gehäuse. Die Ablesegenauigkeit betrug nach der Eichkurve 0,1 Volt (rund 1 Proz. der in Betracht kommenden Absolutwerte).

Versuchskondensatoren: Als Versuchskondensatoren dienten zwei völlig gleich gebaute Zylinderkondensatoren (vgl. Fig. 2). Als Isolationsmaterial wurde ursprünglich Bernstein, später Leukorit verwendet. Beide Kondensatoren hatten eine Leerkapazität von annähernd $35 \cdot 10^{-12} F$.

Meßverfahren

Der eine Versuchskondensator wurde mit der reinen Grundsubstanz gefüllt. Als solche diente bei fast sämtlichen Messungen reinste weiße Vaseline (von Merck, Darmstadt). Soweit bei den Versuchen (Messungen bei höheren Temperaturen) Vaseline keine Verwendung finden konnte, wurde an ihrer Stelle reines, völlig trockenes SiO_2 -Pulver als Grundsubstanz benützt (das von Merck bezogene Präparat wurde vor Verwendung mehrere Stunden lang bei rund $900^\circ C$ unter Luftzutritt im Platinwiderstandsofen geglüht).

Der andere Kondensator wurde mit der sorgfältig hergestellten Mischung aus der Grundsubstanz und dem zu untersuchenden Stoff (zwischen etwa 5 und 10 Volum-Proz. Leiter-substanz) gefüllt.

Die Kondensatoren befanden sich während der Messungen in einem Dewargefäß, um möglichste Temperaturkonstanz zu erzielen.

Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur wurden mittels der üblichen Kältebäder, höhere Temperaturen mit elektrisch geheizten Luftbädern hergestellt.

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Kupfer-Konstantan-Thermoelementes, welches in der Mitte des äußeren Zylinderrohrs (außen) befestigt war. Die Temperatur wurde sorgfältig überwacht und die Messung erst begonnen, wenn Temperaturkonstanz erreicht war. Die Meß-



Fig. 2. Versuchs-kondensator.
 ■ Messing
 ▨ Füllung
 ▩ Isolation
 Maße in mm

genauigkeit betrug zwar $1/10^{\circ}\text{C}$; die innerhalb der Versuchskondensatoren auftretenden Temperaturdifferenzen konnten jedoch bis zu rund 5°C betragen.

Bei konstant gehaltener Temperatur wurden nun für je eine Wellenlänge des benutzten Frequenzbereiches je zwei Spannungsresonanzkurven für den Resonanzkreis aufgenommen.

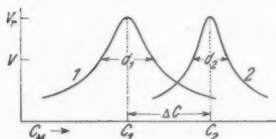


Fig. 3. Zur Auswertung der aufgenommenen Resonanzkurven.

- C_M Ablesungen am Meßkondensator
 V_r (gemeinsame) Scheitelspannung
 V beliebige Spannung
 ΔC Resonanzpunktverschiebung

Die Kopplung zwischen Sende- und Resonanzkreis wurde dabei so lose wie möglich gehalten, um Rückwirkungen des Resonanzkreises auf den Sender zu verhindern.¹⁾ Die auftretenden Resonanzspannungen betrugen höchstens 60 Volt.

Für jede Wellenlänge erhält man derart zwei Spannungsresonanzkurven (vgl. Fig. 3), aus denen sich die relative Kapazitätszunahme ΔC (als Differenz der den beiden Scheitelpunkten entsprechenden Kapazitätswerte) und die, durch die „dielektrische Nachwirkung“ bedingte, zusätzliche

Dämpfung (als Differenz der Dämpfungen) ermitteln lassen. Es ist

$$\Delta C = C_2 - C_1, \quad \vartheta = \vartheta_1^* - \vartheta_2^*.$$

ϑ_1^* ist die aus Kurve 1 zu ermittelnde Dämpfung, entsprechendes gilt für ϑ_2^* . Die Dämpfung ϑ^* läßt sich aus der zugehörigen Resonanzkurve berechnen vermöge der Beziehung²⁾

$$\vartheta^* = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{d}{C_r} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{V_r}{V}\right)^2 - 1}}.$$

Dabei bedeutet C_r die Resonanzkapazität des Resonanzkreises, V_r die Scheitelspannung und d die Differenz der beiden, der Spannung V entsprechenden Kapazitätswerte. Wie man aus dieser Beziehung entnimmt, genügt zur Bestimmung der Dämpfung die Messung des Scheitelpunktes und zweier Punkte gleicher Spannung, womit wir uns bei den Messungen auch im allgemeinen begnügten.

Nach den Ausführungen in § 2 sind zwei verschiedene Meßverfahren möglich, je nachdem bei festgehaltener spezifischer

1) H. Kühlewein, a. a. O., S. 394.

2) Vgl. z. B. H. Kühlewein, a. a. O., S. 398.

Leitfähigkeit κ (also konstanter Temperatur) die Wellenlänge λ (und damit ω) oder bei gleicher Wellenlänge die Leitfähigkeit κ (durch Änderung der Temperatur) verändert wird:

1. („Isothermenmethode“). Man bringt die Versuchskondensatoren auf eine bestimmte, während einer Messung bzw. Meßreihe konstant zu haltende Temperatur und bestimmt bei dieser die Größen $C_r \vartheta$ (und ΔC) für eine Reihe von Wellenlängen des benutzten Frequenzbereiches. Dann trägt man z. B. $C_r \vartheta$ in Abhängigkeit von $\lg \lambda$ auf und ermittelt aus der Lage des Maximums der Kurve (soweit dieses innerhalb des benutzten Bereiches auftritt) die Leitfähigkeit. — Messungen bei verschiedenen Temperaturen ergeben die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

2. („Isochromatenmethode“). Man bestimmt $C_r \vartheta$ (und ΔC) bei ein und derselben Wellenlänge, jedoch verschiedenen Temperaturen, z. B. indem man die beiden Kondensatoren langsam abkühlt bzw. erwärmt. (Da bei Umstellungen der Apparatur Veränderungen kaum zu vermeiden sind, ist die Verwendung von verschiedenen Temperaturbädern nicht ratsam.) Man erhält so $C_r \vartheta$ (und ΔC) als Funktion der Temperatur. Aus dem möglicherweise beobachtbaren Maximum der $C_r \vartheta$ -Kurve läßt sich die Leitfähigkeit berechnen. — Aus den bei verschiedenen Wellenlängen vorgenommenen Messungen kann man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ermitteln.

Beide Wege erwiesen sich als experimentell gangbar. Am zweckmäßigsten erscheint uns eine Art „kombiniertes Verfahren“: Man faßt die durch mehrere Isothermenmessungen erhaltenen Werte gleichzeitig als Werte von Isochromatenmessungen auf (oder auch umgekehrt).

Wegen der Benützung von ΔC -Kurven zur Berechnung der Leitfähigkeit vgl. § 4.

§ 4. Formeln. Zur experimentellen Prüfung der Theorie

Die Anwendung der in § 2 gegebenen Theorie auf unser künstlich hergestelltes Dielektrikum begegnet gewissen Schwierigkeiten: An Stelle der leitenden Kügelchen treten mehr oder minder unregelmäßig gestaltete Kristallsplitter. Um die Messung überhaupt möglich zu machen, muß dem Grundstoff eine größere Menge Leitersubstanz zugesetzt werden (mindestens einige Volum-Proz.), während die Theorie nur sehr wenige Störungszentren vorsieht usw. Ob und wie deshalb die in § 2 erhaltenen Ergebnisse abzuändern sind, läßt sich nicht voraussagen. Auf keinen Fall können wir von vornherein völlige qualitative und quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie

erwarten. Daß sich die Theorie dennoch (wenigstens in befriedigender Näherung) anwenden läßt, hat bereits H. Kühlewein in einem Sonderfall gezeigt (a. a. O. S. 392).

Die besondere Art der Abhängigkeit der Größe $C_r \vartheta$ von (ω/x) [vgl. (I) in § 2] legt es nahe $C_r \vartheta$ nicht in seiner Abhängigkeit von x , sondern von $u = \lg x^1$ zu betrachten (es ist nämlich, wenn $C_r \vartheta = y = f(x)$ usw. die gleiche Bedeutung wie in § 2 haben: $f(k \cdot x_{\max}) = f(k^{-1} \cdot x_{\max})$ für jede beliebige positive Zahl k). Es ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{C_r \vartheta}{(C_r \vartheta)_{\max}} = \frac{2 \cdot 10^{u-u_m}}{1 + 10^{2(u-u_m)}},$$

wenn $u = \log x$ und $u_m = u_{\max} = \log x_{\max}$. Hieraus folgt, daß jede $C_r \vartheta$ -Kurve bei dieser Art der Darstellung ($C_r \vartheta$ -Funktion

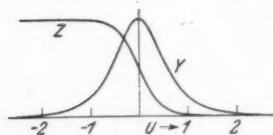


Fig. 4. Darstellung der Funktionen $Y = \frac{2 \cdot 10^U}{1 + 10^{2U}}$ und $Z = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1 - 10^{2U}}{1 + 10^{2U}} + 1 \right)$

$\frac{C_r \vartheta}{(C_r \vartheta)_{\max}} = Y$ als Funktion von $U = u - u_m$, so stimmen alle („reduzierten“) Kurven mit der „Idealkurve“ (vgl. Fig. 4)

$$(I^*) \quad Y = \frac{2 \cdot 10^U}{1 + 10^{2U}}$$

überein.

Nach den in § 2 angegebenen Beziehungen (A) und (A') gilt

$$(\alpha) \quad \left(\frac{x}{\nu} \right)_{\max} \cdot 1,8 \cdot 10^{12} = \sqrt{(\epsilon_1 + 2q^{-1}\epsilon_2)(\epsilon_1 + r\epsilon_2)},$$

$$(\alpha') \quad (C_r \vartheta)_{\max} = \frac{8\pi \epsilon_2 C_v}{2\sqrt{q(q\epsilon_1 + 2\epsilon_2)(\epsilon_1 + r\epsilon_2)}}.$$

1) $10 \log x$.

Hier bedeuten

- α die Leitfähigkeit der Leitersubstanz in $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$,
 ν die Frequenz in Hertz,
 ϵ_1, ϵ_2 die relativen (nicht mehr wie oben die absoluten!) Dielektrizitätskonstanten.

Wegen der Bedeutung von q, r usw. vgl. § 2.

Auch für die Größe ΔC [vgl. (II) in § 2] erweist sich eine Darstellung als Funktion von $u = \log x$ als die eigentlich gegebene. Es folgt $\Delta C = z = \alpha \frac{1 + \beta \cdot 10^{2u}}{1 + \gamma \cdot 10^{2u}}$. Die durch diese Gleichung dargestellte Kurve besitzt einen Wendepunkt, wobei

$$10^{2u_w} = \frac{1}{\gamma} \quad \text{und} \quad z_w = \frac{\alpha}{2} \cdot \left(1 + \frac{\beta}{\gamma}\right).$$

Für letzteren ergeben sich somit die folgenden (α) und (α') entsprechenden Beziehungen

$$(\beta) \quad \left(\frac{x}{\nu}\right)_w \cdot 1,8 \cdot 10^{13} = \epsilon_1 + r \epsilon_2,$$

$$(\beta') \quad (\Delta C)_w = \frac{t C_v}{2} \cdot \frac{2 \epsilon_1 + q \epsilon_2}{\epsilon_1 + r \epsilon_2}.$$

In bezug auf den Wendepunkt besitzen die ΔC -Kurven Symmetrie; jede derselben verläuft zwischen zwei zur u -Achse parallelen Asymptoten:

$$\Delta C = t C_v = z(-\infty) \quad \text{und} \quad \Delta C = t C_v \cdot \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + r \epsilon_2} = z(+\infty).$$

Für die gleiche Meßreihe sind die ΔC -Kurven unter sich kongruent. Auch eine „reduzierte Darstellung“ aller ΔC -Kurven ist möglich, es ist nämlich („Idealkurve“)

$$(\text{II}^*) \quad \frac{z - z_w}{z(-\infty) - z(+\infty)} = Z = \frac{1 - 10^{2U}}{1 + 10^{2U}},$$

wobei $U = u - u_w$. Man kann also die ΔC -Kurven dadurch ineinander überführen, daß man zunächst den Wendepunkt zum Koordinatenursprung macht und dann noch eine Ähnlichkeitstransformation vornimmt (vgl. Fig. 4).

Im folgenden betrachten wir „Isothermen“ und „Isochromaten“ getrennt und zwar bedienen wir uns beidemale einer, der obigen entsprechenden Darstellung.

Isothermen

Da hier die Temperatur und damit die Leitfähigkeit konstant bleibt, empfiehlt es sich die beiden Größen C_v und ΔC in Abhängigkeit von $\log \lambda$ aufzutragen. — Die oben ge-

machten Bemerkungen bezüglich der Symmetrie der $C_p \vartheta$ - bzw. ΔC -Kurven in bezug auf Scheitel- bzw. Wendepunkt, der Kongruenz der Kurven aus einer Meßreihe bzw. der Ähnlichkeit je zweier beliebigen

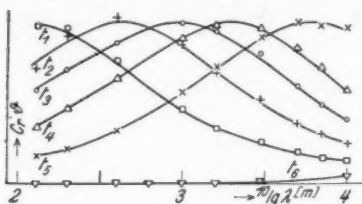


Fig. 5. $C_p \vartheta$ -Isothermen nach Messungen an 5 Volum-Proz. AgBr in SiO_2 -Pulver. t_1, t_2, t_3, \dots verschiedene Temperaturen ($t_1 > t_2 > t_3 \dots$)

seiner Hilfe nicht empfehlenswert.

Die oben genannten Symmetrie- und Kongruenzeigenschaften der Isothermen ermöglichen die Bestimmung (z. B.)

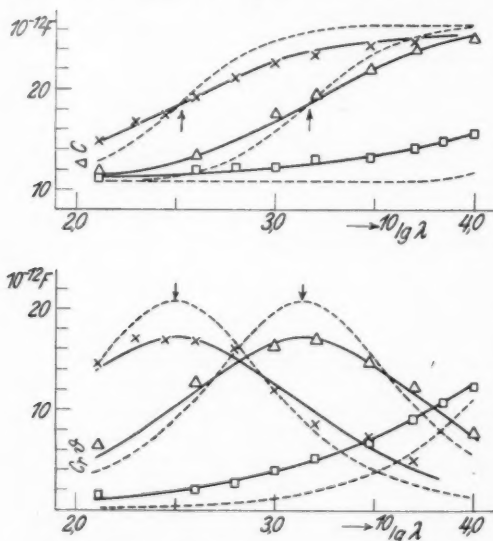


Fig. 6. Experimentell erhaltene Isothermen (kristallines Kupferoxydul in Vaseline) und berechnete Kurven.
— experimentell; ---- berechnet

Kurven bleiben ungeändert bestehen. (Vgl. Figg. 5 und 6.)

Die Berechnung der Leitfähigkeit erfolgt nach (α) (bei $C_p \vartheta$ -Isothermen) bzw. (β) (bei ΔC -Isothermen). Wegen der größeren Unsicherheit der Lage des Wendepunktes ist die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit allein mit

4. Völ
des M
außerl
bereich
E
(der C
Isother
ist ge
schobe
Fällen
D
dies d
Temp
van't
dergeg
ist es
sten,
Funkt
absolu
tracht
führun
auf di
I
ein gr
zwischen
chrom
Isochr
lich d
spezif
lich m
therm
I
wenn
van't
und v
ziehun
halten
alle g
koeffi
van't
 $\Delta \left(\frac{1}{T} \right)$

des Maximums auch dann noch, wenn dieses (nicht allzuweit) außerhalb des bei den Messungen benutzten Frequenzbereiches liegt.

Ein Vergleich der Formeln (α) und (β) zeigt, daß Scheitel (der $C_r \vartheta$ -Isotherme) und Wendepunkt (der zugehörigen ΔC -Isotherme) nie bei der gleichen Wellenlänge liegen: der letztere ist gegenüber dem ersteren immer nach längeren Wellen verschoben. Der Unterschied dürfte in allen praktisch möglichen Fällen kaum allzu groß sein (vgl. auch Fig. 6).

Isochromaten

Da hier die Wellenlänge ungeändert bleibt und weil überdies die spezifische Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch eine (im allgemeinen ein- oder zweigliedrige) van't Hoffsche Formel wiedergegeben werden kann, so ist es hier am zweckmäßigsten, $C_r \vartheta$ und ΔC als Funktionen der reziproken absoluten Temperatur zu betrachten. Alle folgenden Ausführungen beziehen sich nur auf diese Art der Darstellung.

Im allgemeinen besteht ein grundlegender Unterschied zwischen Isothermen und Isochromaten. Die Form der Isochromaten hängt wesentlich davon ab, wie sich die spezifische Leitfähigkeit mit der Temperatur ändert (wie eigentlich nicht anders zu erwarten), während die Form der Isothermen (nach der Theorie) immer die nämliche bleibt.

Die ($C_r \vartheta$ - und ΔC -)Kurven sind nur dann symmetrisch, wenn das spezifische Leitvermögen durch eine eingliedrige

van't Hoffsche Formel dargestellt werden kann ($\kappa = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$) und umgekehrt. In diesem Falle gelten auch noch die Beziehungen (α), (α'), usw. Die für verschiedene Stoffe erhaltenen $C_r \vartheta$ -Isochromaten sind aber im allgemeinen nicht alle gleich breit (wegen der Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit). Zwischen den Konstanten der van't Hoffschen Formel und der Halbwertsbreite

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \left(= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}, \text{ wenn } C_r \vartheta(T_1) = C_r \vartheta(T_2) = \frac{1}{2} (C_r \vartheta)_{\max} \right)$$

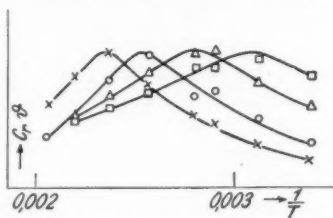


Fig. 7. $C_r \vartheta$ -Isochromaten erhalten bei Messungen an 2,7 Volum-Proz. AgCl in SiO_2 -Pulver.

\times $^{10} \log \lambda = 2,8$; Δ $^{10} \log \lambda = 3,6$
 \circ $^{10} \log \lambda = 3,2$; \square $^{10} \log \lambda = 4,0$

besteht dabei die Beziehung

$$\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \frac{1,144}{B \cdot \log e}.$$

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn die Leitfähigkeit *nicht* durch eine eingliedrige van't Hoff'sche Formel wiedergegeben werden kann. Dann sind auch die einzelnen $C_r \vartheta$ -Isochromaten nicht mehr symmetrisch in bezug auf den Scheitel und die einzelnen Kurven einer Meßreihe nicht mehr untereinander kongruent. (Vgl. Fig. 7.) Dagegen bleiben die Beziehungen (α) und (α') und sämtliche daraus gezogenen Folgerungen bestehen.

Besonders unübersichtlich sind die Verhältnisse bei den ΔC -Isochromaten. Die Beziehungen (β) und (β') werden ungültig und aus der Lage des Wendepunktes allein können ohne *vorherige* Kenntnis der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Leitvermögens keine (oder höchstens nur qualitative) Schlüsse gezogen werden.

Theoretisch von besonderer Bedeutung ist, daß aus einer einzigen $C_r \vartheta$ -Isochromate nicht nur ein Absolutwert der Leitfähigkeit ermittelt werden kann, sondern auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit für das ganze Temperaturgebiet, das die Isochromate einschließt. Eine derartige Auswertung einer $C_r \vartheta$ -Isochromate hätte am besten unter Zuhilfenahme der „ $C_r \vartheta$ -Idealkurve“ zu geschehen. Wegen der immer beobachteten Verbreiterung aller Kurven (vgl. unten) erhält man in Wirklichkeit allerdings eine nur näherungsweise richtige (und zwar immer eine zu geringe) Temperaturabhängigkeit.

An *allen* gemessenen Kurven fällt eine zu große Breite auf. So zeigen die experimentell erhaltenen $C_r \vartheta$ -Isothermen Halbwertsbreiten zwischen 1,4 und 2,8, während der theoretische Wert nur 1,14 beträgt (es gilt nämlich $\log \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$

$$= \log \frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} = 1,144, \text{ wo } C_r \vartheta(\lambda_1) = C_r \vartheta(\lambda_2) = \frac{(C_r \vartheta)_{\max}}{2}.$$

Vgl. hierzu und zum Folgenden auch Fig. 8, wo für kristallines Kupferoxydul erhaltene $C_r \vartheta$ -Isothermen, alle auf gleiche Höhe gebracht, übereinander dargestellt sind; eine Idealkurve ist mit eingezeichnet, desgleichen eine, durch graphische Addition von 15 einzelnen (Ideal-)Kurven, die einer bestimmten Gauss'schen (logarithmischen) Verteilung der spezifischen Leitfähigkeiten um den Mittelwert entsprechen, erhaltene „verbreiterte $C_r \vartheta$ -Isotherme“. Die vorgenommenen Messungen lassen keinerlei Abhängigkeit der beobachteten Halbwertsbreite von der Art der

Grund
wie P
die M
ringfö
Temp
Umge
Messu
hervor
Verfla
wiede
nach

I
nach
metris
ist als
sehen
hande
Leitve
suchte
dem e
deren
zu v
währe
lich S
aufba
gen in
haben
fähig
Elekti
vergrö
tische

Verbr
zwun
die K
gemis
weisen
schwa
lagerr
Mitte

lich n
 Cr_2O_3
Leitfä

Grundsubstanz und des eingebetteten Materials, von Korngröße wie Prozentsatz der Mischung und von der Temperatur, bei der die Messung erfolgte, erkennen, abgesehen von einer meist geringfügigen und selbstverständlichen Verbreiterung bei größeren Temperaturdifferenzen zwischen Versuchskondensatoren und Umgebung. Die Halbwertsbreite ergab sich bei den meisten Messungen ziemlich übereinstimmend zu 1,6. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, tritt auch bei den ΔC -Kurven eine entsprechende Verflachung auf und es ist besonders bemerkenswert, daß sie wiederum symmetrisch nach beiden Seiten ist.

Daß die Isothermen nach beiden Seiten symmetrisch verbreitert sind, ist als Beweis dafür anzusehen, daß Einflüsse vorhanden sind, welche das Leitvermögen des untersuchten Stoffes sowohl in dem einen wie in dem anderen Sinn verändern oder zu verändern scheinen, während doch für gewöhnlich Störungen (im Kristallaufbau usw.) nur Änderungen in einem Sinn zur Folge haben (nämlich die Leitfähigkeit herabsetzen bei Elektronenleitern bzw. sie vergrößern bei elektrolytischen Leitern).

Zur Erklärung dieser Verbreiterung sind wir gezwungen anzunehmen, daß die einzelnen leitenden Zentren (also die Kristallsplitterchen bzw. die Pulverklümpchen) in unserem gemischten Dielektrikum nicht alle die gleiche Leitfähigkeit aufweisen¹⁾, daß diese vielmehr um einen gewissen Mittelwert herum schwanken. Jede beobachtete Isotherme würde dann eine Überlagerungskurve aus unendlich vielen, symmetrisch um einen Mittelwert verteilten, „Idealkurven“ darstellen.

1) Zusatz bei der Korrektur: Hr. H. Kühlewein teilt uns brieflich mit, daß er schon 1928 aus entsprechenden Versuchen an amorphem Cr_2O_3 auf Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Korngröße, d. h. „ein Leitfähigkeitsband“ geschlossen hat.

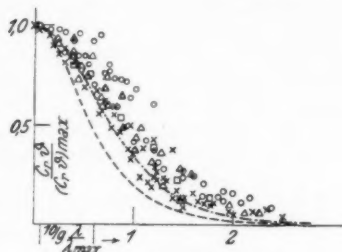


Fig. 8. Zur Verbreiterung der Cr_2O_3 -Isothermen.

--- nach der Theorie,
 - - - - durch graphische Addition von 15 idealen Kurven, die einer bestimmten Gausschen (logarithmischen) Verteilung der Leitfähigkeiten um den Mittelwert entsprechen, enthalten „verbreiterte Isotherme“.

Temperaturdifferenz zwischen Versuchskondensatoren und Umgebung zwischen

\times 0 und 25° C \square (50) und 75° C
 \triangle (25) und 50° C \circ (75) und 100° C

Eine solche (wirkliche oder scheinbare) Verteilung der Leitfähigkeiten der Zentren könnte durch verschiedene Gründe verursacht werden, sei es, daß

1. die untersuchte Leitersubstanz selbst nicht in allen Teilen gleichartiges Leitvermögen aufweist,

2. sich die Leitfähigkeit der einzelnen Teilchen (etwa bei oder nach Pulverung des verwendeten Stoffes) verschieden stark änderte,

3. die eingebetteten Teilchen nicht alle gleich groß sind, die Leitfähigkeit aber aus irgendwelchen Gründen von der Korngröße abhängig ist oder scheint, was z. B. dann eintritt, wenn Teilchen der gleichen Leitfähigkeit sich mehr oder weniger zusammenbacken,

4. während der Messung ein Temperaturgefälle innerhalb des Versuchskondensators besteht, so daß sich die einzelnen Teile der Füllung auf verschiedener Temperatur befinden,

5. die Füllung des Kondensators nicht in allen Teilen gleichartig ist, vielmehr die Leitersubstanz an manchen Stellen mehr, an anderen Stellen weniger angehäuft ist, als es dem Mischungsverhältnis entspräche; da die Lage des C, ϑ -Maximums nach der Theorie etwas vom Prozentsatz abhängig ist, wäre die für die einzelnen Stellen der Füllung zu errechnende Leitfähigkeit verschieden groß.

Die beiden zuletzt genannten Möglichkeiten können zur Erklärung der normalen Verbreiterung nicht herangezogen werden, da sie dazu nichts von Belang beizutragen vermögen. Dagegen dürften die unter 1. und 2. genannten Gründe für die Verbreiterung bei den an Kupferoxydul aufgenommenen Kurven verantwortlich gemacht werden und die Verbreiterung der an Chlorsilber (bzw. auch Bromsilber) erhaltenen Kurven ebenfalls auf 1. (da es sich bei diesen Temperaturen sicherlich nicht um Gitterionen-, sondern noch um Störungsleitfähigkeit handelt und man bei letzterer eine Gauss'sche Verteilung der Leitfähigkeiten annehmen kann), zu einem Teil vielleicht auf 3. zurückzuführen sein.

Auf die gleichen Ursachen sind die Verbreiterungen der ΔC -Isothermen und der Isochromatenkurven zurückzuführen.

Bemerkung: Wie leicht einzusehen, ist eine verbreiterte C, ϑ -Isotherme immer niedriger als die zugehörige Idealkurve, da die jeweils von einer der beiden Kurven und der Abszissenachse eingeschlossenen Flächen einander gleich sein müßten.

Die genannten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie sind die einzigen, die wir an unseren Versuchsergebnissen feststellen konnten. Alle anderen aus der Theorie ge-

zogen
Meßfe

S

der C

Wend

fahrun

F

reihe

berech

forme

der W

die e

Wege

nahm

Wend

den k

gesch

näher

geben

Schei

die I

ringfi

der R

keit

mum

Die

der

zwan

gesch

ung

zeln

Kupf

gefü

den

meth

völl

ersch

schr

liche

tele

A

zogenen Folgerungen erwiesen sich (bei Berücksichtigung der Meßfehler) genau erfüllt.

So fordert z. B. die Theorie (vgl. oben) völlige Symmetrie der C_p - bzw. ΔC -Isothermen in bezug auf den Scheitel bzw. Wendepunkt, was in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung steht (vgl. die Fig. 5).

Fig. 6 gibt die bei einer wahllos herausgegriffenen Meßreihe erhaltenen Isothermen und die nach der Theorie dazu berechneten wieder. Um einen besseren Vergleich der Kurvenformen zu ermöglichen, wurden bei der Berechnung die Höhen der Wendepunkte beider ΔC -Kurven gleich hoch angenommen, die entsprechenden C_p -Kurven sind darunter dargestellt. Wegen der willkürlichen Annahme über die Höhe des Wendepunktes sind die von den beiden C_p -Kurven eingeschlossenen Flächen nur annähernd gleich. Die Pfeile geben jeweils die Lage von Scheitel bzw. Wendepunkt an; die Differenz ist ziemlich geringfügig, sie beträgt hier nach der Rechnung 0,027.

Fig. 9 gibt die Abhängigkeit der Höhe des C_p -Maximums vom Prozentsatz wieder. Die ziemlich starke Streuung der Meßpunkte erklärt sich zwanglos aus den durch eingeschlossene Luftblasen, Stauung der Kristallkörner usw. bedingten Unterschieden der einzelnen Füllungen.

Im übrigen verweisen wir noch auf die an kristallinem Kupferoxydul bzw. an Silberchlorid (vgl. §§ 5 und 6) ausgeführten Messungen, die insbesondere auch zeigen, daß zwischen den nach der „Isochromaten-“ bzw. den nach der „Isothermenmethode“ erhaltenen Werten für die spezifische Leitfähigkeit völlige Übereinstimmung besteht (§ 6).

Das vorliegende Tatsachenmaterial läßt es gerechtfertigt erscheinen, wenn wir die Theorie auf das von uns beschriebene „künstliche“ Dielektrikum anwenden. Fast sämtliche Folgerungen der Theorie stimmen mit dem experimentellen Befund überraschend gut überein, insbesondere haben

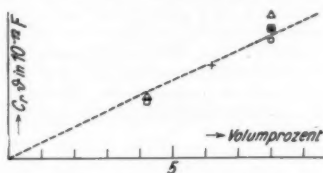


Fig. 9. Höhe des Maximums der C_p -Kurven in Abhängigkeit vom Prozentsatz der Mischung (krist. Kupferoxydul in Vaseline).

--- nach der Theorie berechnet;
nach Messungen an krist. Kupferoxydul verschiedener Korngrößen;

Korndurchmesser
○ feinstgepulvert
+ kleiner 0,25 mm
□ 0,25 bis 0,5 mm
△ 0,5 bis 1 mm

die Messungen kein Ergebnis gezeitigt, das in offenbarem Widerspruch zur Theorie stünde.

§ 5. Messungen an kristallinem Kupferoxydul¹⁾

Die Messungen an kristallinem Kupferoxydul als Vertreter eines (wohl ausschließlich) elektronischen Halbleiters erfolgten vor allem deshalb, weil zu derselben Zeit im hiesigen Institut Messungen an größeren Oxydulplatten²⁾ vorgenommen wurden, die einen Vergleich mit unseren Messungen erlaubten.

Das zu den Messungen verwendete Kupferoxydul wurde aus reinem Elektrolytkupfer unbekannter Herkunft hergestellt.³⁾

Als *Einbettungsmaterial* diente ausschließlich reine weiße Vaseline (spezifisches Gewicht 0,9). Ihre Dielektrizitätskonstante wurde eigens bestimmt. Zu diesem Zweck wurde die Kapazität eines in ein Metallgehäuse eingebauten Kreisplattenkondensators bei verschiedenen Füllungen ermittelt. Zur Eichung dienten Luft, Paraffin- und Rizinusöl. Die Dielektrizitätskonstanten für die letzteren Stoffe wurden aus Landolt-Börnstein entnommen. Aus der (geradlinigen) Eichkurve ergab sich die Dielektrizitätskonstante der Vaseline durch Interpolation zu

$$\epsilon_2 = 2,15 \pm 0,03.$$

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des kristallinen Kupferoxyduls

Da zur Ermittlung der Dielektrizitätskonstanten des Kupferoxyduls, wegen seiner ziemlich großen spezifischen Leitfähigkeit die bei Pulvern sonst üblichen Methoden mehr oder minder versagen, wurden die Messungen an zwei gut polierten Kupferoxydulplatten vorgenommen, welche als Dielektrika kleiner Kreisplattenkondensatoren dienten. Die Messung erfolgte im Resonanzkreis unserer Versuchsanordnung bei den Wellenlängen 130 und 10 000 m. Während der Messungen befanden sich die kleinen Kondensatoren in flüssiger Luft, da man dann die Leitfähigkeit des Oxyduls vernachlässigen kann. In der Tat stimmten auch die bei beiden Wellenlängen ermittelten Werte gut überein.

Die quadratische Platte (Seitenlänge 2 cm) hatte eine Dicke von $(0,69 \pm 0,01)$ mm, die andere Platte von Kreisform (Durchmesser 1,8 cm) war $(0,70 \pm 0,015)$ mm dick. Auf die beiden Seiten einer jeden Oxydulplatte waren kreisförmige Silberflächen vom Durchmesser 1,8 cm (bzw. 1,5 cm) aufgedampft. Letztere dienten als Kondensatorplatten, wodurch die Ausbildung von schädlichen Luftschichten zwischen Dielektrikum und Kondensator vermieden wurde. Die Leerkapazität der Kondensatoren wurde nach der erweiterten Kirchhoffschen Formel berechnet. Die Zulässigkeit dieses Meßverfahrens wurde durch Messungen an einer Quarzglasscheibe festgestellt.

Für beide Platten wurde als Mittelwert übereinstimmend

$$\epsilon_1 = 7,0 \pm 0,6$$

1) Wegen der chemischen Reinheit des untersuchten Kupferoxyduls vgl. W. Vogt, *Ann. d. Phys.* [5] 7. S. 183. 1930.

2) Vgl. W. Vogt, a. a. O.

3) Vgl. W. Vogt, a. a. O.

erhalten. Da der Brechungsindex des Kupferoxyduls (nach Landolt-Börnstein) im Roten ungefähr 2,8 beträgt (eigene Versuche ergaben nach verschiedenen Methoden innerhalb der Genauigkeitsgrenzen den nämlichen Wert), so lassen unsere Ergebnisse den Schluß ziehen, daß das Kupferoxydul im Ultrarot kein Reststrahlgebiet aufweist und also nicht polar gebaut ist.

Ergebnis der Messungen

Die von uns erhaltenen, in Fig. 10 eingetragenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit von Kupferoxydul sind aus C_p -Isothermen unter Zugrundelegung der von uns für die Dielektrizitätskonstanten von Vaseline und Kupferoxydul erhaltenen Mittelwerte berechnet worden. Zum Vergleich sind auch die Werte eingetragen, die W. Vogt an Platten aus dem nämlichen Ausgangsstoff erhalten hatte.¹⁾ Bemerkenswert ist, daß die Temperaturabhängigkeit für Platte 2 (die aus dem von uns untersuchten Material stammte!) genau mit der von uns beobachteten übereinstimmt.

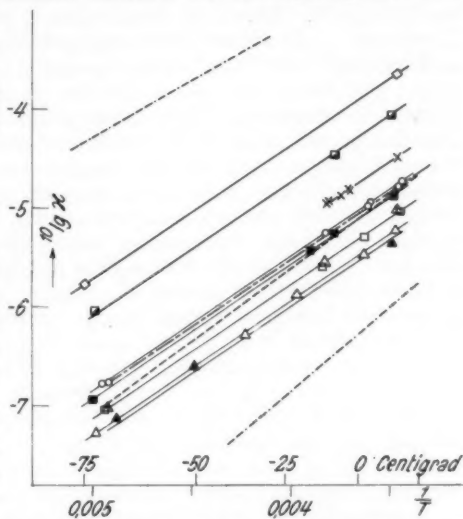


Fig. 10. Ergebnisse der Messungen der spez. elektr. Leitfähigkeit von kristallinem Kupferoxydul, nach der Isothermenmethode berechnet, für Pulver vom Korndurchmesser

0,5 bis 1 mm (4,2 Vol.-%) ▲, (8 Vol.-%) △
0,25 bis 0,5 mm (4,2 „) ■, (8 „) □
kleiner 0,25 mm (8 „) ○
feineres Korn (6,2 „) ▣, (8 „) ◇
feinstgepulvert

Nach Messungen mit (technischem) Wechselstrom an gepreßter Pastille ×.

Nach W. Vogt (Ann. d. Phys. [5] 7. S. 198. 1930)

--- Platte 1 (aus Elektrolytkupfer hergestellt von W. Vogt)

- - - Platte 2 (aus Elektrolytkupfer hergestellt von A. Völkl)

Von E. Engelhard (vgl. Phys. Ztschr. 32. S. 827. 1931) je nach Vorbehandlung (Sauerstoffgehalt?) erhaltene äußerste Werte - - - -

1) Vgl. W. Vogt, a. a. O. S. 197.

Augenscheinlich besteht eine ziemlich große Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens von der Korngröße der untersuchten Probe: Die Leitfähigkeit nimmt anscheinend zu mit abnehmender Korngröße. Soweit bei verschiedenen Proben der gleichen Korngröße Unterschiede auftreten, sind diese darauf zurückzuführen, daß die Probe mit der größeren Leitfähigkeit zeitlich später gemessen wurde als die andere [so z. B. bei den beiden Proben der Korngröße (0,5—1) mm], und das Oxydul in der Zwischenzeit *nicht* unter Luftabschluß aufbewahrt wurde. In diesem Zusammenhang ist auch beachtenswert, daß die Werte, die an der gleichen Probe der Korngröße $< 0,25$ mm bei zwei, zeitlich ziemlich weit auseinanderliegenden Messungen erhalten wurden, sich nicht voneinander unterscheiden. — Es scheint also ganz so, als ob die beobachtete Abhängigkeit als eine Art „Oberflächeneffekt“ zu deuten sei. Neuere, im hiesigen Institut ausgeführte Versuche haben gezeigt, daß Sauerstoffaufnahme die Leitfähigkeit des Oxyduls stark verändert¹⁾, im Einklang mit unseren Beobachtungen. Ob und wie weit an diesem von uns festgestellten „Korngrößeneffekt“ auch die (mikroskopisch wahrnehmbare) porige Struktur des Kupferoxyduls beteiligt ist, möchten wir dahingestellt sein lassen.

In Fig. 10 sind auch die beiden äußersten Meßergebnisse wiedergegeben, die E. Engelhard für das spezifische elektrische Leitvermögen des Kupferoxyduls erhalten hat.²⁾ Wie die Darstellung zeigt, liegen die von uns beobachteten Abweichungen innerhalb der von E. Engelhard festgestellten.

Messungen an Pulverpastillen (mit Gleich- und Wechselstrom)

Während der Messungen befand sich das Oxydul in einem Glasröhrchen, in welches von beiden Seiten Messingstempel durch Federdruck hineingepreßt wurden. — Die Messungen mit Gleichstrom ergaben insbesondere (bei genügend großem, sonst beliebigem Druck) die genaue Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes, also das Fehlen von Übergangswiderständen.

Das Ergebnis einer Pastillenmessung mit technischem Wechselstrom (an feinstgepulvertem Kupferoxydul) ist in Fig. 10 mit eingezeichnet. Die Widerstandsbestimmung erfolgte durch Vergleich mit Präzisionswiderständen unter Zuhilfenahme eines Wechselstrommeßinstrumentes großer Empfindlichkeit ($1^{\circ} = 2 \cdot 10^{-6}$ Amp.). Bemerkenswert ist die richtige Temperatur-

1) B. Gudden, a. a. O., S. 297—298.

2) B. Gudden, Phys. Ztschr. 32. S. 827. 1931.

abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens, die Absolutwerte weichen aber trotz rechnerischer Berücksichtigung der lockeren Auffüllung ziemlich stark ab (vgl. hierzu unsere Bemerkungen in § 1).

§ 6. Messungen an Silberchlorid

Als Vertreter elektrolytischer Halbleiter wurde Silberchlorid untersucht.

Das zur Messung benützte Silberchlorid (eigens von Merck reinst hergestellt) wurde vor der Verwendung bei rund 200°C einige Stunden lang im trockenen Chlorstrom entwässert. Alle Arbeiten am Chlor-silber wurden mit größter Vorsicht und nur bei rotem Licht ausgeführt.

Als Grundsubstanz diente geglähtes SiO_2 -Pulver.

Die Messungen erfolgten an Mischungen mit 2,7 (bzw. 5) Volum-Proz. Chlorsilber in SiO_2 -Pulver. Die Leitfähigkeit des Silberchlorids wurde zwischen Zimmertemperatur und rund 200°C gemessen.

Die Messungen erfolgten sowohl nach der Isothermen- wie Isochromatenmethode, und zwar fand das kombinierte Meßverfahren Anwendung. Der Berechnung des Leitvermögens wurde für die Dielektrizitätskonstante des Silberchlorids der Wert 11,2 (nach Landolt-Börnstein) zugrunde gelegt, die Dielektrizitätskonstante der SiO_2 (-Luft)-Füllung betrug bei der 2,7 prozentigen Mischung wegen lockerer Füllung nur 1,2 (statt 2,3 nach Landolt-Börnstein) (berechnet nach der Mischungsformel aus der Dichte der Auffüllung). Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Fig. 11 dargestellt.

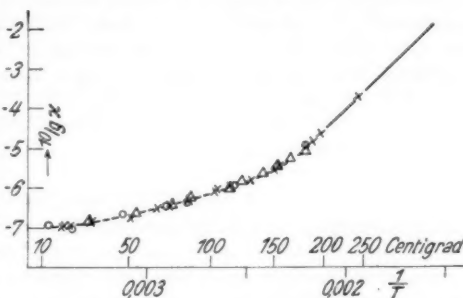


Fig. 11. Ergebnisse der Messungen der spez. elektr. Leitfähigkeit von Chlorsilber.

- nach Messungen an (gepreßten bzw. geschmolzenen) Pastillen von A. Benrath und J. Wainoff (Ztschr. f. phys. Chem. 77. S. 259. 1911) bzw. C. Tubandt und E. Lorenz (Ztschr. f. phys. Chem. 87. S. 523. 1914); das geradlinige Kurvenstück hat man sich noch (bis 170°C) nach unten fortgesetzt zu denken
- × nach Messungen mit (technischem) Wechselstrom an geschmolzener Pastille
- Δ aus Isochromaten berechnet
- aus Isothermen berechnet

Da anscheinend von Chlorsilber bis jetzt keine Leitfähigkeitsmessungen bei Temperaturen unterhalb 170° vorliegen (uns sind nur Messungen — an gepreßten bzw. geschmolzenen Pastillen — von A. Benrath und J. Wainoff¹⁾ bzw. C. Tubandt und E. Lorenz²⁾ bekannt, deren Ergebnisse auch aus der Figur ersichtlich sind), wurden von uns selbst Leitfähigkeitsmessungen mit technischem Wechselstrom an geschmolzener Pastille ausgeführt, um einen Vergleich mit den anderen von uns erhaltenen Werten zu ermöglichen. Die Pastille befand sich in einem Glasröhrchen (zwischen Messingkontaktstempeln eingepreßt) im elektrisch geheizten Luftbad. Ihr Widerstand bei den verschiedenen Temperaturen wurde durch Vergleich mit Präzisionswiderständen festgestellt (vgl. § 5).

Wie aus der Figur hervorgeht, befinden sich unsere Meßergebnisse unter sich wie mit den bereits vorliegenden in guter Übereinstimmung.

§ 7. Zusammenfassung

Das angegebene Verfahren zur Messung der Leitfähigkeit von Pulvern hat vor allen anderen sonst üblichen große Vorzüge. Es vermeidet die gewöhnlich auftretenden Fehlerquellen. Man hat nicht nötig Pastillen aus dem fraglichen Stoff herzustellen, sondern untersucht nur eine Mischung aus demselben und einem geeigneten „Grundstoff“, als Dielektrikum eines Kondensators in einem Schwingungskreis.

Als „Grundstoff“, kann dabei irgendeine Substanz dienen, die innerhalb des benutzten Temperaturbereiches keine merkliche Leitfähigkeit aufweist, mit dem zu untersuchenden Stoff keinerlei chemische Verbindung eingeht und außerdem „gut mischbar“ ist. Ihre Dielektrizitätskonstante soll weder temperatur- noch frequenzabhängig sein. Als besonders geeignet erwies sich reine weiße Vaseline. Gegen die Verwendung von reinem, trockenem SiO_2 -Pulver zu Untersuchungen bei höheren Temperaturen scheinen keine ernstlichen Bedenken vorzuliegen, soweit die angegebenen Voraussetzungen wenigstens annähernd erfüllt bleiben.

Das Verfahren läßt sich immer anwenden, wenn die zu messende Leitfähigkeit annähernd zwischen $3 \cdot 10^{-5}$ und 10^{-7} $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ liegt (bei Zugrundelegung eines Frequenzbereiches von $2 \cdot 10^4$ bis $6 \cdot 10^6$ Hz, wenn $\epsilon_1 + 2\epsilon_2 \sim 10$). — Doch läßt sich (z. B. aus der Form der C_p , ϑ - und ΔC -Isothermen)

1) A. Benrath u. J. Wainoff, *Ztschr. f. phys. Chem.* **77**, S. 259. 1911.

2) C. Tubandt u. E. Lorenz, *Ztschr. f. phys. Chem.* **87**, S. 523. 1914.

wenigstens die ungefähre Größe der Leitfähigkeit bzw. ihre Größenordnung auch dann noch angeben, wenn die zu bestimmende Leitfähigkeit nicht allzusehr außerhalb dieser Grenzen liegt (etwa bis zu $1/2$ Zehnerpotenz Abweichung nach beiden Seiten). Da die spezifische Leitfähigkeit ferner im allgemeinen stark temperaturabhängig ist (vgl. unten), so läßt sich stets durch Abkühlung bzw. Erwärmung erreichen, daß das Leitvermögen in den oben angegebenen Bereich fällt. Aus den, in einem solchen Temperaturgebiet gemessenen Werten lassen sich aber, vermöge der besonderen Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit (der Zusammenhang zwischen spezifischem Leitvermögen und absoluter Temperatur läßt sich bekanntlich durch eine van't Hoffsche Formel wiedergegeben; vgl. z. B. A. Smekal¹⁾), bestimmte Rückschlüsse auf die Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur ziehen.

Die absolute Meßgenauigkeit beträgt mindestens $1/5$ Zehnerpotenz.

Das Verfahren erlaubt sogar eine etwaige Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Korngröße des zu untersuchenden Stoffes messend zu verfolgen und wäre deshalb vielleicht zur Prüfung der verschiedenen Theorien über die Art der elektronischen und elektrolytischen Leitung in kristallisierten Halbleitern (A. Smekal u. a.) geeignet, da nach diesen Theorien eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Korngröße zu erwarten sein dürfte.

Weiter ließe sich mit seiner Hilfe auch die Dielektrizitätskonstante für Stoffe mit bekannter, geeigneter Leitfähigkeit ermitteln (bei Stoffen mit großem spezifischen Leitvermögen, wie z. B. bei den Metallen, besteht allerdings — wenigstens jetzt — hierzu keine Aussicht).

Für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die ständige Hilfe bei der Durchführung bin ich Hrn. Prof. Dr. B. Gudden zu größtem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft und ihrem Elektrophysikausschuß, sowie dem Universitätsbund Erlangen haben wir für die Bewilligung von Mitteln zur Durchführung herzlich zu danken.

1) A. Smekal, *Ztschr. f. techn. Phys.* 8. S. 561. 1927.

(Eingegangen 19. März 1932)

Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. VI

Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern

Von P. Guillery

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

(Mit 4 Figuren)

Unter Anwendung einer neuartigen Methode wird die Leitfähigkeit einer Anzahl von Halbleitern untersucht und z. T. wesentlich größer gefunden, als die bisher üblichen Pastillenmessungen angeben.

In der vorstehenden Arbeit von A. Völkl wird ein neues Verfahren zur Leitfähigkeitsmessung von Pulvern beschrieben. Da es wesentlich bessere Ergebnisse verspricht, als das bisher übliche Pastillenverfahren, wurde es im folgenden zur Untersuchung einiger Substanzen benutzt.

Meßmethode

Die zu Grunde liegende Theorie, sowie die Einzelheiten der Versuchsanordnung finden sich bei Völkl.¹⁾ Verändert wurde die Apparatur insofern, als an Stelle des Zweifaden-elektrometers ein Röhrenvoltmeter benutzt wurde, bei einer Erweiterung des Sendebereiches auf Wellenlängen von 50 bis 15000 m. Zur Messung wurde der bei Völkl an zweiter Stelle behandelte und als „Isothermenmethode“ bezeichnete Weg gewählt: Die Dämpfung eines Kondensators, in dessen Dielektrikum (SiO_2 -Pulver) das zu untersuchende halbleitende Pulver eingebettet war, wurde bei konstant gehaltener Wechsel-frequenz in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Für eine bestimmte Temperatur ergibt sich ein ausgesprochenes Dämpfungsmaximum und die zu diesem Temperaturpunkt gehörige Leitfähigkeit des eingebetteten Pulvers, κ , berechnet sich aus der Gleichung:

$$\frac{\omega}{\kappa} \cdot \frac{\sqrt{\left(\epsilon_1 + 2 \frac{1-p}{1+2p} \cdot \epsilon_2\right) \left(\epsilon_1 + \frac{2+p}{1-p} \cdot \epsilon_2\right)}}{4\pi c^2 10^{-9}} = 1.$$

1) A. Völkl, *Ann. d. Phys.* [5] 14. S. 193. 1932.

ϵ_1 und ϵ_2 sind die Dielektrizitätskonstanten des Halbleiters und des SiO_2 -Pulvers, ω die Frequenz, p , die Volumkonzentration des Halbleiters im Versuchskondensator, betrug in allen Fällen 10—15 Proz.

Die Messung selbst wurde in folgender Weise vereinfacht: Der Versuchskondensator mit der eingelagerten Leitersubstanz wurde in den Resonanzkreis eingeschaltet und die auftretende Resonanzspannung, V_1 , am Röhrenvoltmeter abgelesen. Sodann wurde er ersetzt durch einen zweiten Kondensator, der nur reines SiO_2 -Pulver enthielt, dem ersten aber im übrigen völlig gleich war, und wiederum die Resonanzspannung, V_0 , gemessen. Bezeichnet man die Dämpfung im ersten Falle mit ϑ_1 , im zweiten mit ϑ_0 , so gilt die Beziehung:

$$\frac{\vartheta_1}{\vartheta_0} = \frac{V_0}{V_1}.$$

Die durch den eingebetteten Halbleiter hervorgerufene zusätzliche Dämpfung beträgt also:

$$\vartheta = \vartheta_1 - \vartheta_0 = \vartheta_0 \left(\frac{V_0}{V_1} - 1 \right).$$

Da hier die ϑ -Kurven bei festgehaltener Wellenlänge aufgenommen werden, ist ϑ_0 eine Konstante. Sie würde willkürlich = 1 gesetzt, da sie nur die Höhe des Maximums, nicht aber seine Lage bestimmt. Die Messung beschränkt sich also auf die Bestimmung des Verhältnisses V_0/V_1 bei verschiedenen Temperaturen, was sich leicht und sehr genau durchführen läßt.

Ebenso wie bei den früheren Arbeiten enthielt der Resonanzkreis einen geeichten Kreisplattenkondensator, der die durch den Halbleiter bedingte Kapazitätsvermehrung, ΔC , angab.

Ergebnisse

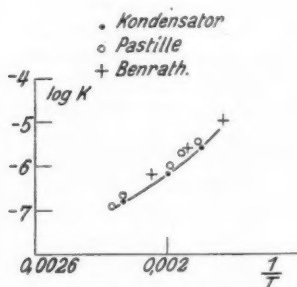
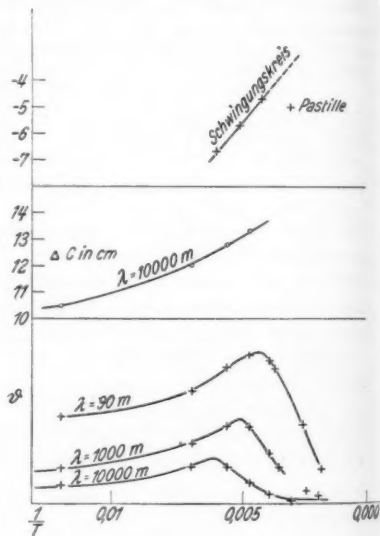
Eine nochmalige Prüfung des Verfahrens bestätigte die Angaben von Völkl. Geschmolzenes KNO_3 , das offenbar frei von irgendwelchen Übergangswiderständen ist, wurde gepulvert und seine Leitfähigkeit in der beschriebenen Weise durch Dämpfungsmessungen gefunden. Zum Vergleich wurden an zylindrischen Stücken der gleichen Schmelze gewöhnliche Widerstandsmessungen im Wechselstromkreis vorgenommen. Die auf beiden Wegen gefundenen α -Werte befinden sich untereinander, sowie mit den Angaben anderer Beobachter in Übereinstimmung (Fig. 1).

Eine Reihe von Substanzen wurde daraufhin auf ihre Leitfähigkeit untersucht und zwar stets gleichzeitig durch

Tabelle 1

	t in $^{\circ}\text{C}$	Kondensator	Pastille
Fe_2O_3	+ 200	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
TiO_2	+ 200	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
MnO	+ 20	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
UO_3	+ 20	10^{-7} bis 10^{-8}	10^{-7} bis 10^{-8}
Nb_2O_5	+ 20	10^{-6} bis 10^{-7}	10^{-6} bis 10^{-7}
Chromoxyd . . .	+ 20	10^{-6} bis 10^{-7}	10^{-6} bis 10^{-7}

Dämpfungsmessungen und durch einfache Widerstandsbestimmungen an der gepreßten Pastille. Bei einigen von ihnen stimmen die auf beiden Wegen gefundenen Werte in der Größenordnung überein, d. h. die Frage nach wesentlich störenden Grenzschichten ist zu verneinen und das übliche Pastillenverfahren zulässig (Tab. 1).

Fig. 1. KNO_3 Fig. 2. ZnO

Im Gegensatz dazu stehen jedoch die Ergebnisse an ZnO , SnO_2 , SiC und CuO , bei denen die Pastillenmessung α -Werte liefert, die gegenüber den im Kondensator gemessenen um Größenordnungen zu klein sind. Diesen vier Substanzen ist überdies gemeinsam, daß bei ihnen die Widerstände stark spannungsabhängig sind und schon dadurch auf das Vorhandensein von Grenz- und Zwischenschichten hinweisen.

ZnO : Bei amorphen ZnO wurde nach beiden Methoden die gleiche Leitfähigkeit von 10^{-7} bis 10^{-8} gefunden. Wesent-

lich anders jedoch verhielt sich das gleiche Präparat nach Kristallisation in der Knallgasflamme. Fig. 2 zeigt die Dämpfungs- und ΔC -Kurven für die drei Wellenlängen: 90, 1000 und 10000 m. Im oberen Teil der Zeichnung sind die aus diesen Kurven errechneten Leitfähigkeiten zugleich mit der an Pastille gemessenen eingetragen. Der Pastillenwert liegt rund zwei Zehnerpotenzen zu tief. Ein Umwandlungspunkt, der diese Differenz erklären könnte, ist nicht wahrscheinlich, da sich ein solcher auch in den ϑ -Kurven anzeigen müßte.

SnO_2 : Fig. 3 bringt im oberen Teil die Meßresultate an Pastille. Wären diese Werte reell, so müßten die Dämpfungskurven für $\lambda = 90$ und $\lambda = 1000$ m bei 100 bzw. 20° ein Maximum, die zugehörigen ΔC -Kurven an den gleichen Stellen einen Wendepunkt haben. Tatsächlich laufen die Kurven in diesem Temperaturgebiet vollkommen glatt, die Dämpfung ist verschwindend, während der abnorm hohe Wert von ΔC (etwa 50 Proz.) auf die Anwesenheit eines verhältnismäßig guten Leiters hinweist. Erst für Temperaturen unterhalb -200° lassen die Kurven die allmähliche Annäherung an ein Maximum bzw. einen Wendepunkt erkennen. D. h. die wahre Leitfähigkeit von SnO_2 ist bei -200° noch größer als 10^{-4} .

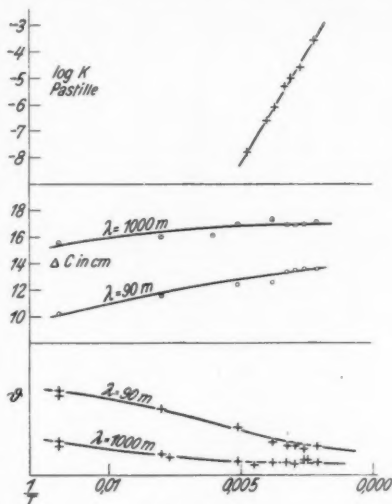


Fig. 3. SnO_2

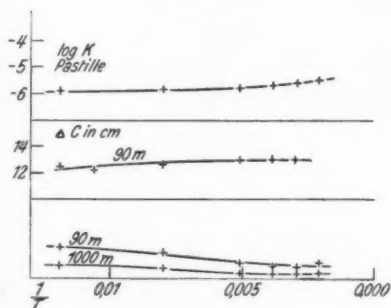


Fig. 4. SiC

SiC: Fig. 4 gibt ein ähnliches Bild wie bei SnO_2 . Trotz des Pastillenwertes von 10^{-6} ist auch hier die Leitfähigkeit bei -200° noch wesentlich größer als 10^{-4} .

CuO: An gepreßter Pastille fand ich Werte, die bei Zimmertemperatur mit den kürzlich von Le Blanc und Sachse¹⁾ angegebenen übereinstimmen (bei Zimmertemperatur 10^{-3} bis 10^{-4} , bei $-190^\circ < 10^{-7}$). Andererseits aber sprechen gerade die Beobachtungen an CuO am stärksten gegen dieses Meßverfahren. Es lag ein Präparat von Schuchardt vor, das besonders auf Oxydulfreiheit untersucht war. Es bestand aus sehr harten, unregelmäßigen Kristallitstücken bis zu einer Größe von etwa 1 cm. Der Widerstand eines solchen Stückes betrug wenige Ohm. Das gleiche Material, fein gepulvert und unter starkem Druck zu Stücken ähnlicher Größe wieder zusammengepreßt, hatte einen Widerstand, der um das 1000- bis 2000-fache größer war. Im Kondensator dagegen lieferte dieses Pulver ϑ - und $\triangle C$ -Kurven von der Art der Figg. 3 und 4, d. h. die Dämpfung war im Temperaturbereich von -200 bis $+200^\circ$ fast verschwindend, bei einer konstanten, starken Kapazitätsvermehrung von nahezu 50 Proz. Es ergibt sich demnach eine Leitfähigkeit von $\geq 10^{-4}$ bei -200° im Einklang mit den Kristallitmessungen und mit einem Unterschied von mehr als drei Zehnerpotenzen gegenüber den Pastillenwerten.

Zusammenfassung und Schluß

Es sei darauf hingewiesen, daß die angegebenen Werte nicht als Materialkonstanten aufgefaßt werden sollen, insofern, als vorwiegend käufliche Substanzen untersucht wurden. Das Ziel der vorstehenden Mitteilung ist vielmehr der Hinweis auf die Unzuverlässigkeit des Pastillenverfahrens sowie die Feststellung, daß einer Reihe von Halbleitern eine wesentlich größere Leitfähigkeit zukommt, als die üblichen Pulvermessungen angeben. Ein ähnliches Ergebnis an gepreßten Metallpulvern wurde kürzlich von O. Kantorowicz²⁾ veröffentlicht. Es sind Versuche im Gange, das beschriebene Meßverfahren auf Gemenge, wie sie vermutlich Selen und Phosphor darstellen, anzuwenden.

Für zahlreiche Anregungen und steten Rat danke ich Hrn. Prof. Dr. Gudden. Den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H. Nürnberg sind wir für kostenlose Überlassung von flüssiger Luft, der Siemens-Reiniger Veifa A.-G. für Geldunterstützung zu großem Dank verpflichtet.

1) M. Le Blanc u. H. Sachse, *Ztschr. f. Phys.* **32**, S. 888. 1931.

2) O. Kantorowicz, *Ann. d. Phys.* [5] **12**, S. 1. 1932.

(Eingegangen 3. März 1931)

Intensitätsmessungen an Ramanlinien**Von Gerhard Ellenberger¹⁾**

(Mit 14 Figuren)

Einleitung

Obwohl seit Entdeckung des Ramaneffektes schon viele Untersuchungen über diesen Gegenstand durchgeführt wurden, sind bis jetzt speziell über quantitative Intensitätsmessungen an Ramanlinien verhältnismäßig wenig Arbeiten erschienen. Die folgende Arbeit hatte als Ziel die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse homologer Ramanlinien für das sichtbare Spektralgebiet.

Nach theoretischen Untersuchungen von Placzek²⁾ soll die relative Intensität homologer Ramanlinien in Spektralbereichen, welche von Absorptionsgebieten der Streusubstanz weit entfernt sind, genau wie bei der klassischen Lichtstreuung, das Rayleighsche Gesetz befolgen; d. h. relative Intensität proportional $(\nu \pm \nu_i)^4$, wo ν die Frequenz der erregenden Primärlinien und ν_i die Frequenzverschiebung der zugehörigen Ramanlinien bedeutet.

Im Verlaufe meiner Arbeit erschienen eine Reihe von Untersuchungen über Intensitätsmessungen an Ramanlinien, die jetzt kurz erwähnt werden. Als erste ist eine Arbeit von Ornstein und Rekveid³⁾ zu nennen. Die beiden konnten an Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) das Rayleighsche Gesetz für das sichtbare Spektralgebiet bestätigen. Doch betrug bei ihren Untersuchungen die Frequenzverschiebung im Maximum nur $\nu_i = 312 \text{ cm}^{-1}$, so daß deshalb nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob die gestreute Energie mit $(\nu \pm \nu_i)^4$ oder mit ν^4 geht.

Andererseits liegen aber auch Messungen an CCl_4 von Sirkar⁴⁾ vor, die dem Ergebnis der oben angeführten Arbeit widersprechen. Sirkar findet nämlich für CCl_4 , daß das Verhältnis der Intensität der Ramanlinie, die von der Hg-Linie 4358 ÅE erregt wird zur Intensität der homologen Ramanlinie,

1) Dissertation der Technischen Hochschule München.

2) G. Placzek, Ztschr. f. Phys. 58. S. 585. 1929.

3) L. S. Ornstein u. J. Rekveid, Ztschr. f. Phys. 61. S. 593. 1930.

4) S. C. Sirkar, Ind. Journ. of Phys. 5. S. 159. Nr. 2. 1930.

die von der Hg-Linie 4047 ÅE erregt wird, um 14 Proz. kleiner ist, als es nach dem Rayleighschen Gesetz sein müßte.

Eine andere Arbeit stammt von Rekvelde¹⁾, der feststellte, daß in der Nähe einer ultravioletten Absorptionsstelle von Methylalkohol ($\text{CH}_3\text{-OH}$) bei einer Frequenzverschiebung der Ramanlinien von $\nu_i = 2832 \text{ cm}^{-1}$ die gestreute Ramanstrahlung stärker als mit $(\nu - \nu_i)^4$ zunimmt. Das entspricht ganz der theoretischen Erwartung; denn nach der von Placzek²⁾ gefundenen Formel für die Intensität der Ramanstrahlung unter Berücksichtigung einer Absorptionsstelle ergibt sich in der Nähe dieser Stelle die Intensität zu

$$C \cdot \frac{(\nu - \nu_i)^4}{(\nu_a^2 - \nu^2)^2},$$

wo ν_a die Absorptionsfrequenz bedeutet. Der Anfangspunkt der von Rekvelde gemessenen Intensitätskurve bei 3126 ÅE, der von Absorptionsstellen des Methylalkohols weit entfernt ist, weist in der Tangentenrichtung auf ein $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz hin, und Rekvelde schloß daraus, daß dieses Gesetz ganz allgemein gilt für Spektralbereiche, die weit entfernt von Absorptionsgebieten der Streusubstanz liegen.

Meine Arbeit nun, die sich zunächst auf kleine Frequenzabstände beschränken sollte, wurde auch auf große Frequenzabstände ausgedehnt, weil die Messung für kleine Frequenzabstände von Ornstein und Rekvelde³⁾ schon durchgeführt worden war.

Ausführung

I. Abschnitt

Meßmethode

Die erregenden Hg-Linien waren: 4047, 4358 und 5461 ÅE, deren gewöhnlich Stokessche Ramanlinien für die Messung herangezogen wurden. Dem sichtbaren Gebiet entsprechend wurden die Methoden der photographischen Spektralphotometrie⁴⁾ angewandt. Eine besondere Erschwerung bedeutet es, daß die photographische Platte für verschiedene Wellenlängen des auffallenden Lichtes verschieden empfindlich ist, so daß die Platte zuerst mit einer Vergleichslichtquelle geeicht werden mußte. Als solche kam der schwarze Körper zur Verwendung. Da die Herstellung der schwarzen Strahlung mit verschiedenen

1) J. Rekvelde, *Ztschr. f. Phys.* **68**. S. 543. 1931.

2) G. Placzek, *Ztschr. f. Phys.* **58**. S. 585. 1929.

3) L. S. Ornstein u. J. Rekvelde, *Ztschr. f. Phys.* **61**. S. 593. 1930.

4) H. B. Dorgelo, *Phys. Ztschr.* **26**. S. 756. 1925.

Umständlichkeiten verknüpft war, so wurde zuerst eine Opalglühlampe mit der Strahlung des schwarzen Körpers geeicht und diese Lampe dann für die eigentlichen Ramanaufnahmen als Vergleichslichtquelle benutzt.

Die notwendigen Intensitätsmarken wurden mit der Blendenanordnung nach v. Hirsch und Schön¹⁾ auf rein geometrischem Wege hergestellt, und zwar so, daß mit dieser Anordnung das Spektrum der Vergleichslichtquelle auf die photographische Platte geworfen wurde. Das ergab dann eine Belichtung der Platte für jede in Betracht kommende Wellenlänge mit Intensitäten, die linear mit der Spaltlänge zunehmen.

Ausführung der Messung

1. Der Spektrograph

Zur Verwendung kam ein Steinheilglasspektrograph mit einem Öffnungsverhältnis von 1:4,5 und einer Dispersion bei 4047 ÅE von 0,053 mm/ÅE. Der benutzte Spektralbereich von 4000—7000 ÅE konnte mit einer einzigen Aufnahme erfaßt werden. Für die Photometrierung der Aufnahmen (vgl. II. Abschnitt) war es notwendig, die Kassettenführung genau parallel zur Spektrallinienrichtung zu justieren.

2. Blende nach v. Hirsch und Schön

Von den drei möglichen Anordnungen wurde diejenige gewählt, bei welcher sich die Blende im Kollimatorrohr befindet. Nach Fig. 1 ist ersichtlich, in welcher Weise der lineare Anstieg der in den Spektrographen gelangenden Intensität erreicht wird. Voraussetzung ist, daß der Spalt Sp diffus beleuchtet wird, was durch eine Milchglascheibe verwirklicht wurde. Vor der Kollimatorlinse L befindet sich eine rechteckige Blende B_1 , die zusammen mit der Blende B_2 , die gewünschte Ausblendung der vom Spalt kommenden Lichtbündel bewirkt. P sei derjenige Punkt des Spaltes, von dem aus kein Licht mehr in den Spektrographen gelangt. Dann ist die Intensität J , die vom Spaltspunkt X , dessen Abstand von P gleich l ist, durch die Kollimatorlinse in den Spektrographen

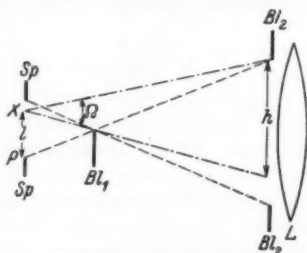


Fig. 1. Blendenanordnung nach v. Hirsch u. Schön

1) R. v. Hirsch u. M. Schön, Ztschr. f. Astrophys. 1. S. 164. 1930.

gelangt, proportional dem räumlichen Winkel Ω , unter dem der von Punkt X sichtbare Teil der Blendenöffnung Bl_2 erscheint ($J \sim \Omega$). Nun ist aber $\Omega \sim h \sim l$, d. h. $J \sim l$. Fig. 2 zeigt, wie die Spektren, die sich mit dieser Blende ergeben, aussehen.

Die Blende wurde nachträglich in das Kollimatorrohr eingebaut, und zwar ist die Konstruktion so gewählt, daß Bl_2 durch einen Querschlitz des Kollimatorrohres entfernt werden kann. Bl_1 kann nach Drehung um 90° durch einen Längsschlitz aus dem Kollimatorrohr gezogen werden. Für die Ramanaufnahme selbst wurden die beiden Blenden entfernt, weil diese einen Intensitätsverlust verursacht hätten.

Es war wünschenswert nachzuprüfen, ob der lineare Anstieg der Intensität wirklich gewährleistet sei. Die Prüfung geschah zunächst durch Abstandsvariation, indem mit der Blendenanordnung aus

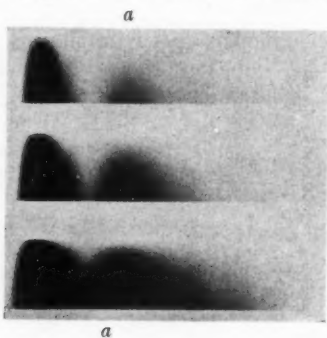


Fig. 2.
Aufnahmen zur Prüfung der Blendenanordnung

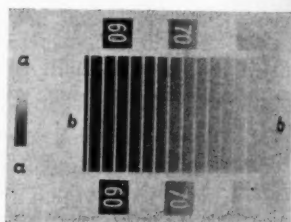


Fig. 3.

verschiedenen Entfernungen bei gleicher Belichtungszeit mit einer Glühlampe eine Reihe von Aufnahmen gemacht wurden (Fig. 2). Die Schwierigkeit bei der Abstandsvariation liegt in der Auffindung einer Lichtquelle, welche in einem bestimmten Winkelraum gleichmäßig (räumlich) strahlt. Nach einigen Versuchen erwies sich ein Nernststift als am besten. Die Aufnahmen wurden in Richtung $a-a$ für ein und dieselbe Wellenlänge photometriert. Aus den Photometerkurven und den bekannten Abständen der Abstandsvariation konnte festgestellt werden, daß die Blendenanordnung keinerlei systematische Fehler aufweist. Die Abweichungen, die sich ergaben, liegen innerhalb der Fehlergrenzen, die durch die Auswertung und die photographische Platte an und für sich bedingt sind, und betragen bis zu 5–6 Proz. Damit stimmt die Blendenanordnung auch für jede andere in Betracht kommende Wellenlänge.

G.
E
(grüne
zeit w
die grü
Hech
Die H
Richtu
der K
sche I
A
zur V
spann
der s
gesand
I
ein K

50 ~
der g
gehei
geküh
welch
werde
Kohl
ratur
große
eine
dageg

An

Eine zweite Prüfung geschah mit monochromatischem Licht (grüne Hg-Linie). Auf derselben Platte mit gleicher Belichtungszeit wurde zuerst mit der Blendenanordnung bei weitem Spalt die grüne Hg-Linie aufgenommen; dann ein Graukeil von Eder-Hecht mit derselben Wellenlänge direkt aufkopiert (Fig. 3). Die Hg-Linie wurde in Richtung $a-a$, die Keilaufnahme in Richtung $b-b$ photometriert. Aus den Photometerkurven und der Keilkonstanten ließ sich wieder feststellen, daß systematische Fehler für die Blendenanordnung nicht vorliegen.

3. Vergleichsglühlampe und schwarzer Körper

Als Vergleichslampe kam eine 100-Watt-Opalglühlampe zur Verwendung, die für die Messung mit 14 Proz. Unterspannung brannte. Dieses gewährleistete die zeitliche Konstanz der spektralen Intensitätsverteilung der von der Lampe ausgesandten Strahlung.

Die schwarze Strahlung von meßbarer Temperatur erzeugte ein Kohlerohren (Fig. 4). Das Kohlerohr C wurde mit einem

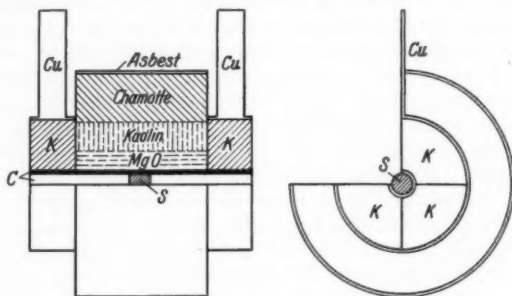


Fig. 4. Kohlerohrfen

50 ~ Wechselstrom von etwa 300 Amp. (Stromstärke je nach der gewünschten Temperatur) bei einer Spannung von 24 Volt geheizt. Die Zuführung des Stromes geschieht über wassergekühlte Kupferbänder Cu und je vier Zuführungskohlen K , welche von den Kupferbändern auf das Kohlerohr gepreßt werden. Als Wärmeisolierung befindet sich direkt um das Kohlerohr eine Schicht von Magnesiumoxyd, welches Temperaturen bis $2000^{\circ}C$ einigermaßen aushält, aber ein relativ großes Wärmeleitvermögen hat. Deshalb folgt weiter außen eine Schicht von Kaolin, welches zwar weniger feuerbeständig, dagegen um so besser wärmeisolierend ist. Die isolierenden

Schichten sind von Chamottesteinen umgeben, die durch eine Asbestumwicklung zusammengehalten werden. Im Innern des Kohlerohres befindet sich ein Kohlestöpsel S.

4. Aufnahmetechnik

Die Dispersion des benutzten Spektralapparates ist im Roten sehr gering. Dies hat zur Folge, daß das Spektrum der Opallampe und des schwarzen Körpers im Roten stark überbelichtet ist, wenn man im Blauen und Violetten günstige Schwärzungen hat. Für große Schwärzungen ist aber die Empfindlichkeit des Photometers gering und damit die Fehlermöglichkeit groß. Es wurden deshalb zur Eichung der Opallampe zwei Eichaufnahmen gemacht; einmal für den roten Teil, das andere Mal für den übrigen Teil des Spektrums. Die günstigsten Schwärzungen ließen sich durch entsprechende Abstände der Opallampe vom Spektrographen ausprobieren. Ebenso wurde bei der eigentlichen Ramanaufnahme das Spektrum der Opallampe mit zwei entsprechend gewählten Abständen aufgenommen.

Als Aufnahmematerial diente für die Ramanaufnahme und die Eichung der Opallampe im Roten Ilford panchromatische Platten. Panchromatische Platten waren notwendig, weil die unter anderen benutzte Ramanlinie der grünen Hg-Linie mit einem Frequenzabstand von $\nu_i = 3058 \text{ cm}^{-1}$ bei 6550 \AA liegt. Für die anderen Aufnahmen genügte die Perutz-Braunsiegelplatte. Das Plattenformat des Spektralapparates beträgt 6×9 . Diese Größe wurde aus einer 9×12 Platte durch Abschneiden eines $1,5 \text{ cm}$ breiten Randes gewonnen. Die Plattenränder der so erhaltenen 6×9 Platte besitzen eher die gleiche photographische Empfindlichkeit wie das Innere, im Gegensatz zu den natürlichen Rändern der 9×12 Platte. Diese Vorsichtsmaßregel war erforderlich, weil das 6×9 Format vollständig bis zum Rande ausgenutzt werden mußte. Zur Vermeidung des Plattenschleiers, dessen Unregelmäßigkeit beim Photometrieren stören würde, erwies sich die kurze Entwicklungszeit von 2 Min. in gewöhnlichem Hydrochinonentwickler als günstig. Die gegenseitige Lage der verschiedenen Spektren war auf der Platte so gewählt, daß zwei miteinander zu vergleichende geschwärzte Stellen nicht weiter als 2 cm voneinander entfernt liegen, was wegen der etwa auf der Platte veränderlichen Empfindlichkeit wünschenswert ist.

a) Eichaufnahme (Fig. 5)

Die Temperatur (etwa 1600°C bei der Rotaufnahme, etwa 2000°C bei der Eichaufnahme für die anderen Wellenlängen)

G.

wurde
stöpsel
rohre
Blende
barten
Die M
der Li
trogra
scheib
lenlän
Hilfe
meters
Die Be
bei al
2 Min
 $\pm 15^\circ$
I
Prüfu
physik
gliche
Angab
betrac

I
system
gebild
recht
durch
etwa
Strah
wurd
der
darau
direk
keit
Die
in e
den
weil

lauer

wurde mit einem Wannerpyrometer durch Anvisieren des Kohlestöpsels *S* gemessen. Durch die andere Öffnung des Kohlerohrs gelangte die schwarze Strahlung in den Spektrographen. Blende *Bl* ließ nur Strahlung, die von *S* und den ihm benachbarten Teilen des Kohlerohrs ausging, in den Apparat eintreten. Die Mattscheibe *M* vor dem Spalt *Sp* diente zur Verbesserung der Lichtfüllung des Spektrographen. Die Mattscheibe zeigt keinen Wellenlängeneffekt, was mit Hilfe eines Spektralphotometers festgestellt wurde. Die Belichtungszeit betrug bei allen Eichaufnahmen

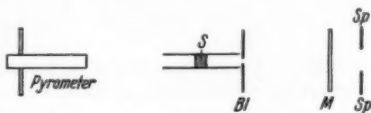


Fig. 5. Anordnung für die Eichaufnahme

2 Min. Während dieser Zeit konnte die Temperatur auf $\pm 15^\circ$ bei 2000°C konstant gehalten werden.

Die Temperaturangaben des Pyrometers wurden zur Prüfung desselben mit den Angaben eines vom technisch-physikalischen Institut geliehenen Ardometers von Hase verglichen. Es zeigte sich genügende Übereinstimmung in den Angaben der beiden Temperaturmeßgeräte¹⁾. (Über Fehlerbetrachtungen vgl. III. Abschnitt!)

b) Ramanaufnahme

Eine luftgekühlte Hg-Lampe wurde durch ein Linsensystem etwas verkleinert in ein Leibold'sches Gefäß abgebildet, in welchem sich die Streuflüssigkeit befand. Senkrecht zur Einstrahlungsrichtung wurde die Streustrahlung durch den Spektrographen aufgenommen. Nachdem die Lampe etwa eine Stunde in Betrieb war, trat Konstanz der Hg-Strahlung ein, d. h. die Stromstärke blieb konstant. Jetzt erst wurde mit der Ramanaufnahme begonnen und die Stromstärke der Lampe während der Aufnahme konstant gehalten. Gleich darauf erfolgte mit derselben Hg-Strahlung die Aufnahme des direkten Hg-Spektrums ohne Streusubstanz. (Die Notwendigkeit dieser Aufnahme wird im II. Abschnitt dargelegt werden.) Die Hg-Strahlung gelangte dabei (Fig. 6) über einen Spiegel *S* in etwa 4 m Entfernung und eine Alabastergipsfläche *G* in den Spektrographen. Diese Anordnung wurde deshalb gewählt, weil es wünschenswert ist, daß die Belichtungszeit des direkt

1) Ich möchte an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Professor Dr. Knoblauch für die leihweise Überlassung des Ardometers bestens danken.

aufgenommenen Hg-Spektrums und die Belichtungszeit des Ramanspektrums von derselben Größenordnung sind (vgl. II. Abschnitt). Mit der Anordnung Fig. 6 gelang es, die Belichtungs-

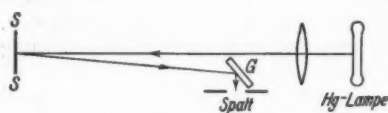


Fig. 6. Anordnung für die Aufnahme des direkten Hg-Spektrums

zeit des direkten Hg-Spektrums auf eine Stunde hinaufzuschrauben.

Eine Prüfung der Gipsfläche zeigte, daß diese keinen Wellenlängeneffekt aufweist. Die Prüfung geschah auf folgende Weise:

Mit weitem Spalt und mit der Blende nach v. Hirsch und Schön wurde sowohl das Hg-Spektrum ohne als auch mit der Gipsfläche auf dieselbe Platte mit derselben Belichtungszeit aufgenommen. Wenn nun eine Stelle z. B. der grünen Hg-Linie der einen Aufnahme in der Schwärzung übereinstimmt mit der Schwärzung an einer (vielleicht anderen) Stelle der grünen Hg-Linie der anderen Aufnahme, so muß dasselbe für die entsprechenden Stellen sowohl der blauen als auch der violetten Hg-Linien der beiden Aufnahmen der Fall sein, sobald kein Wellenlängeneffekt vorhanden ist. Das Photometer zeigte Übereinstimmung der Schwärzungen bis auf die Kornschwankungen.

II. Abschnitt

Auswertung

Die Schwärzungen wurden mit dem Registrierphotometer des physikalischen Instituts ausphotometriert. Die Spektren der Vergleichslampe mußten in Richtung der Spektrallinien (bzw. in Spaltrichtung), die anderen Spektren dagegen senkrecht dazu photometriert werden. Da die Spektren der Vergleichslichtquelle in Richtung der Spektrallinien für eine bestimmte Wellenlänge (bzw. für einen kleinen Wellenlängenbereich) photometriert werden mußten, so war die Verkürzung der Länge des Photometerspaltes am Ort der Platte auf 0,5 mm notwendig. Diese enge Ausblendung des Photometerspaltes wurde für die gesamte Auswertung beibehalten, bedingte allerdings ein Schwanken des Photometerausschlages infolge des Plattenkornes. Außerdem blieben die anderen Konstanten des Photometers während der Auswertung unverändert. Durch die Übersetzung des Photometers wurde die Breite des Spektrums der Vergleichslampe, welche auf der photographischen

G.
Platte
Regist.

E.
Raman
gerufe
F.
streut
Verun
gefäls
nissen
vor E

Fig.

Belie
v. H
Entfe

linea

zur C
her,

Anso

Platte 11 mm beträgt, in 12,5-facher Vergrößerung auf den Registrierstreifen aufgezeichnet.

Ableitung der Endformel

Es sei, wenn $n = 1, 2, 3, \dots$ ist, J_n die Intensität der Ramanlinie, die von der Hg-Linie mit der Intensität J_n' hervorgerufen wird. Dann ist gesucht: J_n/J_n' .

Für J_n darf nicht die an der Streuflüssigkeit direkt gestreute Hg-Strahlung verwendet werden, weil diese durch Verunreinigung der Streusubstanz in ihrer Intensitätsverteilung gefälscht sein kann. Es ist vielmehr in den obigen Verhältnissen diejenige Hg-Strahlungsintensität einzusetzen, wie sie vor Eintritt in das Streugefäß vorhanden ist. Die im I. Ab-

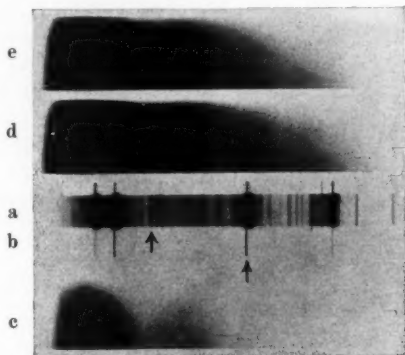


Fig. 7. Ramanaufnahme von Tetrachloräthan mit Vergleichsspektren

- a) Eigentliche Ramanaufnahme mit der Belichtungszeit T .
- b) Spektrum der direkten Hg-Strahlung ohne Streugefäß mit der Belichtungszeit t .
- c) d) und e) Spektren der Vergleichslichtquelle mit der Blende nach v. Hirsch und Schön mit der Belichtungszeit t aus verschiedenen Entfernungen aufgenommen.
- c) Vergleichsaufnahme für den roten Teil des Ramanspektrums.
- d) Vergleichsaufnahme für den übrigen Teil des Ramanspektrums.
- d) und e) zusammen dienen zur Bestimmung des Nullpunktes des linearen Intensitätsanstieges nach der Methode von v. Hirsch u. Schön¹⁾.

Der helle Strich in den Spektren der Vergleichslampe ist notwendig zur Orientierung bei der Auswertung und rührt von einem feinen Draht her, der über den Spalt des Spektrographen gezogen war.

Die außerdem noch aufgedruckten Hg-Linien ermöglichen den Anschluß an die Dispersionskurve.

1) R. v. Hirsch u. M. Schön, Ztschr. f. Astrophys. 1. S. 164. 1930.

schnitt beschriebene Versuchstechnik berücksichtigt diesen Umstand.

Die gesuchten Verhältnisse können nun auf dem Umweg über die Vergleichslichtquelle bestimmt werden, wie durch folgende Abbildungen und die daran anschließende Rechnung gezeigt werden soll.

Fig. 7 zeigt eine Ramanaufnahme von Tetrachloräthan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$).

Die Bestimmung des Verhältnisses J_n/J'_n soll jetzt für eine Ramanlinie, welche von der blauen Hg-Linie erzeugt wird,

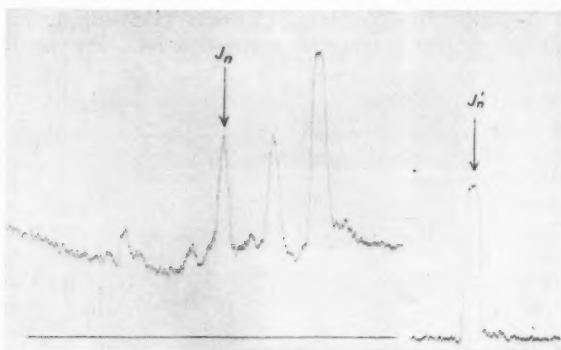


Fig. 8. Photometerkurven der Aufnahmen Fig. 7a u. b

dargelegt werden. Man braucht dazu die Photometerkurve von Fig. 7a an der Stelle der betreffenden Ramanlinie und von Fig. 7b an der Stelle der erregenden Hg-Linie (Fig. 8). Ferner braucht man die Querphotometrierung von Fig. 7d für die Wellenlänge der Ramanlinie (Fig. 9) und für die Wellenlänge der Hg-Linie (Fig. 10). Die Stellen sind in Fig. 7 durch Pfeile angedeutet.

Man sucht nun in Fig. 9 diejenige Stelle auf der Photometerkurve, an welcher der Photometerausschlag derselbe ist wie der Photometerausschlag, welcher der Ramanlinie mit der Intensität J_n entspricht (Fig. 8). Ebenso sucht man in Fig. 10 diejenige Stelle auf der Kurve, an welcher der Photometerausschlag derselbe ist wie der Photometerausschlag, welcher der Hg-Linie mit der Intensität J'_n entspricht (Fig. 8). Die dabei auftretenden Längen vom Nullpunkt des linearen Intensitätsanstieges sollen mit l_k und l'_k bezeichnet werden.

L sei die gesamte Länge des linearen Intensitätsanstieges; k_n und K_n seien die Intensitäten an den Stellen in Fig. 9 mit den Abständen l_k und L ; ebenso seien k'_n und K'_n die

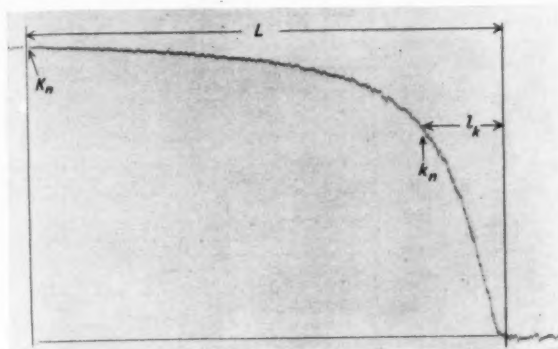


Fig. 9. Photometerkurve der Aufnahme Fig. 7d

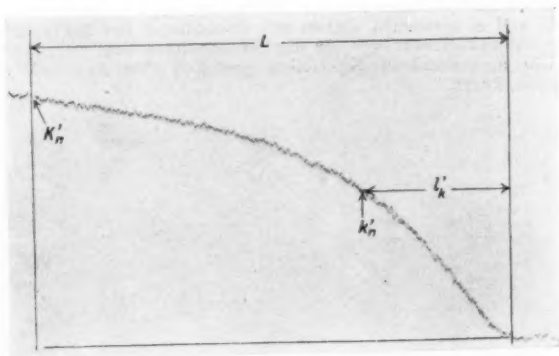


Fig. 10. Photometerkurve der Aufnahme Fig. 7d

Intensitäten an den Stellen in Fig. 10 mit den Abständen l'_k und L ; dann gilt: $J'_n = k'_n$ wegen der gleichen Belichtungszeit und $J_n T^{p_n} = k'_n \cdot t^{p_n}$ gemäß dem Schwarzschild'schen Gesetz. Ferner ist

$$\frac{k_n}{K_n} = \frac{l_k}{L} = x_n \quad \text{und} \quad \frac{k'_n}{K'_n} = \frac{l'_k}{L} = x'_n$$

als das Verhältnis zweier Strecken bekannt (x_n und x'_n sind die Abkürzungen für die bekannten Streckenverhältnisse). Aus den obigen Gleichungen ergibt sich:

$$\frac{J_n}{J'_n} = \left(\frac{t}{T}\right)^p \frac{x_n \cdot K_n}{x'_n \cdot K'_n}.$$

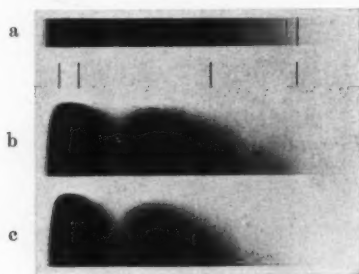


Fig. 11. Eichaufnahme

a) Spektrum des schwarzen Körpers mit der Belichtungszeit t aufgenommen.

b) und c) mit der Blende nach v. Hirsch und Schön aus verschiedenen Entfernungen mit der Belichtungszeit T aufgenommen.

b) und c) zusammen dienen zur Bestimmung des Nullpunktes des linearen Intensitätsanstieges für die Blendenanordnung.

Die aufgedruckten Hg-Linien gestatten den Anschluß an die Dispersionskurve.

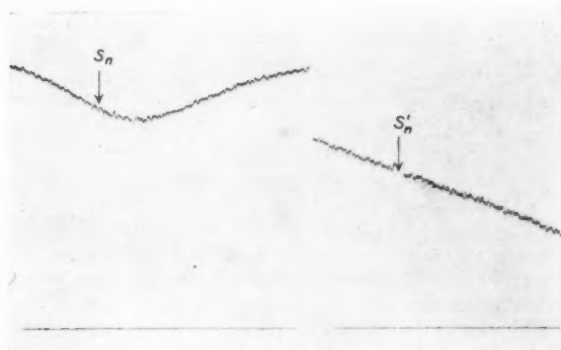


Fig. 12. Photometerkurven der Aufnahme Fig. 11a

Die Verschiedenheit der Belichtungszeiten t und T ist durch die Aufnahmetechnik bedingt, weil nämlich für die

lichtschwachen Ramanlinien eine große Belichtungszeit notwendig ist. Es wäre zu umständlich, diese große Belichtungszeit auch für die anderen Aufnahmen zu wählen. t betrug immer eine Stunde, T lag je nach der Aufnahme zwischen

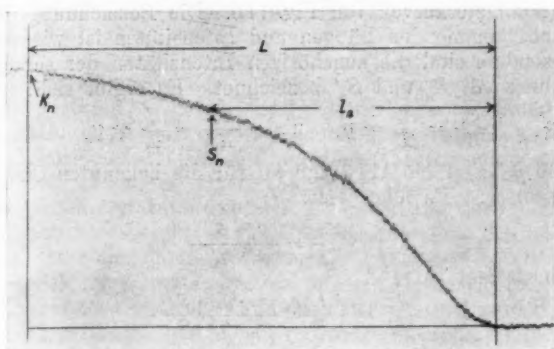


Fig. 13. Photometerkurve der Aufnahme Fig. 11b

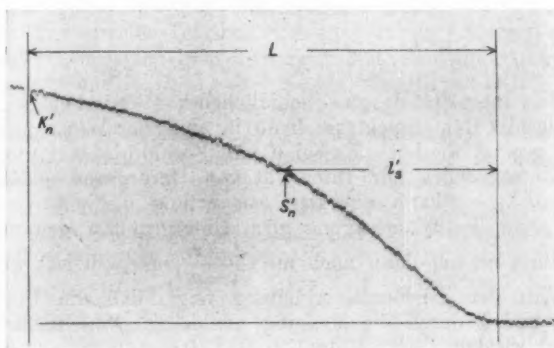


Fig. 14. Photometerkurve der Aufnahme Fig. 11b

2,5 und 12 Stunden. Deshalb also tritt auch der Schwarzschildsche Exponent und die Zeit im Endresultat auf.

Das Intensitätsverhältnis K_n/K'_n ist insofern bekannt, als im folgenden die Vergleichslichtquelle (Opalglühlampe) mit der Strahlung des schwarzen Körpers geeicht wird. Die

Überlegungen sind ähnlich wie oben. Fig. 11 zeigt die notwendige Eichaufnahme.

Die notwendigen Photometerkurven zur Bestimmung von K_n/K_n' zeigen die Figg. 12, 13 und 14. Fig. 12 zeigt die Photometerkurven von Fig. 11a, die Figg. 13 und 14 zeigen die Photometerkurven von Fig. 11b. Die Bezeichnung der in Betracht kommenden Längen und Intensitäten ist wie vorher. Insbesondere sind die zugehörigen Intensitäten der schwarzen Strahlung mit S_n und S_n' bezeichnet. Es ergibt sich:

$$\frac{S_n}{K_n} = \frac{l_n}{L} = y_n \quad \text{und} \quad \frac{S_n'}{K_n'} = \frac{l_n'}{L} = y_n'$$

(y_n und y_n' sind die Abkürzungen für die bekannten Streckenverhältnisse.) Es folgt jetzt:

$$\frac{K_n}{K_n'} = \frac{y_n' \cdot S_n}{y_n \cdot S_n'}$$

und insgesamt

$$\frac{J_n}{J_n'} = \left(\frac{t}{T}\right)^{p_n} \frac{x_n \cdot y_n' \cdot S_n}{x_n' \cdot y_n \cdot S_n'}$$

Wenn man alle Verhältnisse auf die Linie mit dem Index 1 bezieht, so erhält man als Endformel:

$$\frac{\frac{J_n}{J_n'}}{\frac{J_1}{J_1'}} = \left(\frac{t}{T}\right)^{p_n - p_1} \underbrace{\left[\frac{x_n \cdot x_1'}{x_n' \cdot x_1}\right]}_{\mathfrak{A}} \cdot \underbrace{\left[\frac{S_n \cdot y_n'}{S_n' \cdot y_n}\right]}_{\mathfrak{B}} \cdot \underbrace{\left[\frac{S_1' \cdot y_1}{S_1 \cdot y_1'}\right]}_{\mathfrak{C}}$$

Die Intensität des unvermeidlichen kontinuierlichen Untergrundes im Ramanspektrum kann in einfacher Weise in Rechnung gesetzt werden. Es sei v_n das Verhältnis der Intensität des Untergrundes zur Intensität von Untergrund + Ramanlinie (J_n). v_n kann aus der Auswertung bestimmt werden. Die ohne Berücksichtigung des Untergrundes gewonnenen Resultate müssen dann noch mit $\frac{1-v_n}{1-v_1}$ multipliziert werden.

Aus der gegebenen Ableitung folgt, daß die Faktoren \mathfrak{A} , \mathfrak{B} und \mathfrak{C} durch die Messung unabhängig voneinander bestimmt werden.

Das Zeitverhältnis T/t schwankte, je nach der Aufnahme, von 2,5—12. Für diese Zeitverhältnisse kann der Faktor $\left(\frac{t}{T}\right)^{p_n - p_1} = 1$ gesetzt werden. (Vergleiche dazu die Untersuchungen von E. F. M. van der Held und B. Baars¹⁾ über Ilford panchromatische Platten.)

1). E. F. M. v. d. Held u. B. Baars, *Ztschr. f. Phys.* **45**, S. 364. 1927.

Die Beziehung $\left(\frac{t}{T}\right)^{p_n - p_1} = 1$ bedeutet, daß der Schwarzschildsche Exponent in dem betreffenden Spektralintervall praktisch unabhängig von der Wellenlänge ist. Für die Vorversuche an Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) wurden Perutz-Braunsiegelplatten verwendet und deshalb die Unabhängigkeit des Schwarzschildschen Exponenten von der Wellenlänge für diese Platten auf folgende Weise festgestellt:

Zunächst wurde der (mittlere) Schwarzschildsche Exponent p durch Abstands- und Zeitvariation bestimmt und dann nach der Beziehung $i \cdot t^p = \text{const}$ für verschiedene Zeiten die zugehörigen Intensitäten i berechnet. Durch entsprechende Wahl des Abstandes einer Glühlampe vom Spektrographen wurde mit diesen Intensitäten i das Spektrum der Glühlampe aufgenommen. Es zeigte sich Übereinstimmung der Schwärzungen der einzelnen Aufnahmen längs des in Betracht kommenden Spektrums bis zu einem Zeitverhältnis 1:20. Für dieses Zeitverhältnis kann also der Schwarzschildsche Exponent noch als unabhängig von der Wellenlänge angesehen werden.

III. Abschnitt

Ergebnisse

Es wurden folgende Flüssigkeiten untersucht: Zunächst für die Vorversuche Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4); dann für die eigentliche Messung Benzol (C_6H_6), Methylenchlorid (CH_2Cl_2), Tetrachloräthan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) und Essigsäure ($\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$). Die erregenden Hg-Linien waren 4047, 4358 und 5461 Å; die zugehörigen Verhältnisse J_1/J_1' , J_2/J_2' und J_3/J_3' , sollen jetzt mit J_I , J_{II} und J_{III} bezeichnet werden. J_I wird im folgenden willkürlich gleich 100 gesetzt.

Nimmt man als Gesetz für die gestreute Ramanstrahlung das $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz an, so müßte sich für Frequenzabstände von 2950—3060 cm^{-1} ergeben:

$$J_I = 100; \quad J_{II} = 71; \quad J_{III} = 24$$

und für kleine ν_i :

$$J_I = 100; \quad J_{II} = 74; \quad J_{III} = 30.$$

Die Ergebnisse sind in den beigefügten Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle 1

Substanz	$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	J_I	J_{II}	J_{III}
Tetrachlorkohlenstoff	312	100	65	19
	456	100	63	18

Tabelle 2

Substanz	ν_i (cm ⁻¹)	Eichaufnahme	J_I	J_{II}	J_{III}	Nr.
Benzol	3058	a	100	50	9,6	1
		b	100	54	9,9	2
		Mittel	100	52	9,8	—
Benzol	3058	a	100	49	—	3
		b	100	53	—	4
		Mittel	100	51	—	—
Methylenchlorid	2982	a	100	50	—	5
		b	100	49	—	6
		Mittel	100	50	—	—
Methylenchlorid	2982	a	100	44	—	7
		b	100	44	—	8
		Mittel	100	44	—	—
Tetrachloräthan	2983	a	100	50	—	9
		b	100	49	9,7	10
		Mittel	100	50	—	—
Essigsäure	2944	a	100	45	8,5	11

Tabelle 3

Substanz	ν_i (cm ⁻¹)	Eichaufnahme	J_I	J_{II}	Nr.
Benzol	990	a	100	62	1
		b	100	57	2
		Mittel	100	60	—
Methylenchlorid	700	a	100	70	3
		b	100	66	4
		Mittel	100	68	—
	285	b	100	74	5
Methylenchlorid	700	a	100	70	6
Tetrachloräthan	807	b	100	67	7
	645	b	100	68	8

Bemerkungen zu den Tabellen

Für die Auswertung wurden zwei verschiedene Eichaufnahmen benutzt, die in den Tabellen mit *a* und *b* bezeichnet sind. Außerdem ist das Mittel angegeben, falls eine Ramanaufnahme mit beiden Eich-

aufnahmen ausgewertet wurde. Manche Substanzen treten in den Tabellen zweimal auf. Die dabei angegebenen Werte der Intensität sind aus zwei voneinander unabhängigen Ramanaufnahmen gewonnen worden.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse der Vorversuche mit CCl_4 .

Tab. 2 zeigt die Ergebnisse für große Frequenzabstände. Bei Essigsäure (Nr. 11) besteht eine Unsicherheit, weil die Ramanlinien einen diffusen Begleiter haben, den man nicht in Rechnung setzen kann. Die Werte von Nr. 7 und 8 sind insofern unsicher, als die Schwärzungsverhältnisse auf der Platte zu ungünstig gewählt wurden.

Tab. 3 zeigt die Ergebnisse für kleine Frequenzabstände. Der Wert von Nr. 5 ist infolge eines Begleiters der Ramanlinie ebenfalls unsicher. J_{III} ließ sich nicht feststellen, weil die zugehörigen Ramanlinien bei diesen geringen Frequenzabständen zwischen die grüne und die beiden gelben Hg-Linien fallen, deren Überstrahlung eine Intensitätsmessung nicht zuläßt.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Ergebnisse eine systematische Abweichung vom $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz zeigen, welche um so stärker auftritt, je größer ν_i ist. Die Richtung der Abweichung läßt auf den Einfluß einer ultravioletten Absorptionsstelle schließen; denn es gilt ja nach der Theorie für die Intensität J in der Nähe einer ultravioletten Absorptionsstelle

$$J = C \cdot \frac{(\nu - \nu_i)^4}{(\nu_\alpha^2 - \nu^2)^2},$$

wobei ν_α eine Absorptionsfrequenz derjenigen Molekülgruppe bedeutet, welcher die Kernschwingungsfrequenz ν_i zuzuordnen ist. Nun ist nach Henri¹⁾ den Bindeelektronen der C-H-Gruppe eine Absorption bei $\nu_\alpha = 45\,500\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_\alpha = 2200\text{ ÅE}$) zuzuordnen. Nach der obigen Beziehung berechnen sich daraus für $\nu_i = 3000\text{ cm}^{-1}$ die Intensitäten, die den gemessenen ($J_I : J_{II} : J_{III}$) entsprechen, zu 100:63:17, also eine Abweichung vom $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz, die experimentell feststellbar sein müßte, die aber geringer ist wie die Abweichung, welche die gemessenen Intensitätswerte zeigen. Für ein mittleres $\nu_i = 3000\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 2) ergibt sich nämlich im Mittel für die gemessenen Intensitäten: 100:49:9,8. Diese Werte lassen sich durch ein Gesetz von der Form $J = C \cdot \frac{(\nu - \nu_i)^4}{(\nu_\alpha^2 - \nu^2)^2}$ darstellen, wenn man $\nu_\alpha = 32\,800\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_\alpha = 3000\text{ ÅE}$) annimmt. Es ergibt sich damit: 100:51:9,8. Für $\lambda_\alpha = 3000\text{ ÅE}$ ist aber eine Absorption der verwendeten Flüssigkeiten nicht bekannt. Über die Ursache der größeren Abweichung der gemessenen Intensitäten läßt sich erst etwas aussagen, wenn Intensitätsmessungen im Ultravioletten für die betreffenden Substanzen vorliegen.

1) V. Henri, Études de Photochimie, Paris 1919.

Für kleinere Frequenzabstände ν_i sind die Abweichungen vom $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz geringer (Tab. 3). Für Tetrachlorkohlenstoff können die gemessenen Intensitäten (im Mittel: 100:64:18,5) durch eine Beziehung $J = C \cdot \frac{(\nu - \nu_i)^4}{(\nu^2 - \nu_i^2)^2}$ dargestellt werden, wenn man $\nu = 40\,200\text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 2500\text{ ÅE}$) annimmt. Die berechneten Intensitäten sind dann 100:63:18,5. An der Stelle $\lambda_a = 2500\text{ ÅE}$ ist aber eine Absorption im Tetrachlorkohlenstoff nicht bekannt.

Meßgenauigkeit

1. Der Spalt des Spektrographen war bei allen Aufnahmen mindestens $\frac{1}{10}\text{ mm}$ breit. Gegenüber dieser Breite kommt bei der geringen Dispersion des Spektrographen die natürliche und die Dopplerbreite einer Spektrallinie nicht in Betracht. Deshalb ist es erlaubt, bei den Photometerkurven als Maß für die Intensität einer Spektrallinie den maximalen Photometerausschlag für die Auswertung zu benutzen.

2. Genauigkeit der Faktoren \mathfrak{A} , \mathfrak{B} und \mathfrak{C} in der Endformel. \mathfrak{A} ist durch die Ramanaufnahme, \mathfrak{B} und \mathfrak{C} sind durch die Eichaufnahmen bestimmt.

a) Zunächst fragt es sich, wie groß der Fehler ist, der durch die Auswertung an und für sich entstehen kann; also durch die Aufnahme der Photometerkurven, die Übertragung dieser auf Zeichenpapier und die Ausführung der notwendigen Konstruktionen. Zu dem Zweck wurden einige Streckenverhältnisse (z. B. x_3/x_3' , y_3'/y_3) durch eine zweite Auswertung neu bestimmt. Es ergaben sich dabei folgende Unterschiede gegenüber den zuerst bestimmten Werten in Prozenten:

0,3; 0,8; 0,2; 1,1; 0,5; 3,0.

b) Die Verhältnisse S_n/S_n' ergeben sich aus dem Planckschen Strahlungsgesetz und der Dispersionskurve. Es sei $\Delta\lambda_n$ und $\Delta\lambda_n'$ der Wellenlängenbereich, der sich nach der Dispersionskurve pro Längeneinheit (auf der photographischen Platte) für die Wellenlänge der Ramanlinie bzw. der erregenden Hg-Linie ergibt. Dann ist:

$$\frac{S_n}{S_n'} = \frac{\lambda_n'^5}{\lambda_n^5} \cdot \frac{e^{\frac{c h}{k T \lambda_n'}} - 1}{\frac{c h}{k T \lambda_n} - 1} \cdot \frac{\Delta\lambda_n}{\Delta\lambda_n'}.$$

Bei den in Betracht kommenden Temperaturen und Wellen-

längen kann die Eins im Zähler und Nenner weggelassen werden. Es wird dann:

$$\frac{S_n}{S_{n'}} = \frac{\nu_n^5}{\nu_{n'}^5} e^{\frac{ch}{kT} \nu_i} \frac{\Delta \lambda_n}{\Delta \lambda_{n'}},$$

wobei ν_i wieder der Frequenzabstand der Ramanlinie von der Primärlinie ist.

Ein Temperaturmeßfehler des Verhältnisses drückt sich in Prozenten aus durch:

$$e^{\frac{ch}{kT} \nu_i} \frac{\Delta T}{T} \cdot 100,$$

also nur von ν_i und T abhängig. Für z. B. $\Delta T = 10^\circ$ bei $T = 1615^\circ \text{C}$ und einem Frequenzabstand $\nu_i = 3058 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich hieraus ein Fehler von 1,3 Proz. Der Fehler ist für höhere Temperaturen geringer. Bei dem Doppelverhältnis $\frac{J_2}{J_2'} / \frac{J_1}{J_1'}$, ist der Temperaturmeßfehler vollständig herausgefallen, weil für die beiden einfachen Verhältnisse die gleiche Temperatur in Betracht kommt auf Grund der Eichaufnahme.

Dagegen ist dieses bei $\frac{J_3}{J_3'} / \frac{J_1}{J_1'}$ nicht der Fall, weil hier das Doppelverhältnis aus zwei Eichaufnahmen bestimmt wird, die mit verschiedenen Temperaturen gemacht wurden.

Zur Feststellung der Fehlermöglichkeit der Faktoren \mathfrak{B} und \mathfrak{C} wurden zwei verschiedene Eichaufnahmen gemacht. Es ergaben sich dabei folgende Unterschiede in Prozenten:

$$3,8; 4,5; 6,5; 5,0; 0,7; 3,0.$$

c) Die Änderung des Faktors \mathfrak{M} ergab sich aus verschiedenen Ramanaufnahmen in Prozenten zu:

$$2,0; 6,1; 0.$$

Wenn sich auch die oben angegebenen Fehler in ihrem Zusammenwirken im Endresultat teilweise aufheben können, was der wahrscheinlichere Fall ist, so muß man doch auf einen Fehler von 10 Proz. für das Einzelresultat gefaßt sein. Diese Genauigkeit ist die bei der photographischen Spektralphotometrie bestmögliche.

3. Bei den untersuchten Substanzen befindet man sich im sichtbaren Spektralgebiet entfernt von ultravioletten Absorptionsstellen, so daß sich eine Absorptionskorrektur erübrigt.

Zusammenfassung

Es wurde die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung an fünf Substanzen (Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Methylenchlorid, Tetrachloräthan und Essigsäure)

untersucht und zwar an homologen Ramanlinien, welche von den Hg-Linien 4047, 4358 und 5461 ÅE erregt wurden. Die Intensitäten wurden nach den Methoden der photographischen Spektralphotometrie gemessen. Als Vergleichslichtquelle diente eine Glühlampe, welche mit der Strahlung des schwarzen Körpers geeicht war.

Die Intensitäten zeigen eine Abweichung vom theoretisch geforderten $(\nu - \nu_i)^4$ -Gesetz. Die Abweichung ist um so stärker je größer die Frequenzverschiebung ν_i der Ramanlinien ist (Tabellen 1, 2 und 3). Der Sinn der Abweichung läßt die Einwirkung einer ultravioletten Absorptionsstelle vermuten.

Die Arbeit wurde auf Anregung des Hrn. Privatdozenten Dr. H. Kulenkampff im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in München ausgeführt. Ihm möchte ich für die stete Hilfsbereitschaft und für wertvolle Anregungen bestens danken. Besonderen Dank bin ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck schuldig für die weitgehende Bereitstellung der Mittel, welche die Arbeit erst ermöglichten. Hrn. Prof. v. Angerer verdanke ich manche Ratschläge, insbesondere auf dem Gebiete der Photographie. Hrn. cand. phys. Karl Haberl sei für seine Hilfe bei einigen Messungen gedankt.

München, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 25. März 1932)

von
Die
chen
ente
rzen

isch
rken
ist
Ein-

aten
ech-
ich
gen
arat
reit-
ten.
ins-
ays.
gen

ule.